SVANTE ARRHENIUS

DIE CHEMIE UND DAS MODERNE LEBEN

Die berühmte eiserne Säule in Kytub bei Delhi in Indien.

Die Chemie
und
das moderne Leben

von

Svante Arrhenius

Autorisierte deutsche Ausgabe von
Dr. B. Finkelstein

Mit 20 Abbildungen im Text

1922
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

Vorwort.

Wer auch nur einigermaßen die großen Ereignisse des Weltkrieges und der darauf folgenden schweren Zeit verfolgt hat, dem kann die außerordentliche Bedeutung, welche die Chemie während dieser Vorgänge erlangt hat, nicht entgangen sein. Man hat oft von Deutschland ausgesprochen gehört, daß es der Schulmeister war, der den achtzehnhundertsiebziger Krieg gegen Frankreich gewonnen hat, — jetzt ist es der Chemiker, der in dem ersten Kriegsjahre den Vorteil zu Deutschlands Gunsten gewandt hat. Ohne seine Hilfe wäre das von allen Salpeter produzierenden Ländern abgeschnittene Deutschland schon nach den ersten drei Monaten des Feldzugs wegen Mangel an Munition lahmgelegt worden. Auch in England hat man eingesehen, daß dessen Unterlegenheit gegen Deutschland auf dem Gebiete der Chemie die Hauptursache der Mißerfolge im ersten Kriegsjahre gewesen sei, und man ist dort zu der Erkenntnis gelangt, daß die vorherrschend humanistisch philosophische Ausbildung an den englischen Schulen und Universitäten zu einer Vernachlässigung der Naturwissenschaften („neglect of science") und besonders der Chemie geführt habe, wodurch eine rasche Austragung des Krieges unmöglich geworden sei. Da haben die naturwissenschaftlichen Gesellschaften, chemische, physikalische, technologische, sich kräftigst eingesetzt, gegen die Fehlschläge des ersten Kriegsjahres, in dem man den andringenden Forderungen gegenüber noch nicht gerüstet war, Abhilfe zu schaffen.

Auch in Rußland, dessen chemische Industrie fast vollständig in deutschen Händen lag, hat man sich beim Kriegsausbruch von allem nötigen Kriegsmaterial entblößt gesehen und durch kräftiges Zusammenwirken der eigenen Chemiker und Industriellen dem Mangel abzuhelfen gesucht. Diese Bewegung ist nicht auf die kriegführenden Länder beschränkt geblieben, sondern hat auch die neutralen Staaten ergriffen. Die chemisch-technischen Zeitschriften der Vereinigten Staaten von Nordamerika wiesen schon vor dem Eintritt dieses Landes in den Krieg darauf hin, wie wichtig es sei, daß es in seinem Bedarf an chemischen Produkten sich vom Ausland und besonders von Deutschland unabhängig mache. Es ist auch dort gelungen, die Menge der heimischen Produktion an Chemikalien im Laufe der Kriegszeit zu vervielfachen. Auch die neutralen Länder sind von dieser Welle nicht unberührt geblieben.

Es erscheint fast sonderbar, daß es erst einer solchen mächtigen Katastrophe, wie eines verheerenden Weltkrieges, bedurft hat, die Aufmerksamkeit der Nationen auf eine so zutage liegende Wahrheit zu lenken. Schon vor länger als dreißig Jahren haben führende Männer aus Englands besten Kreisen zu wiederholten Malen hervorgehoben, daß das Land durch Deutschlands rasches Emporblühen aus seiner Stellung als vornehmste chemische Werkstatt der Welt verdrängt würde. Das nicht minder schnell voranschreitende Nordamerika ist ebenfalls in seiner chemischen Industrie über England hinaus gewachsen. Mit größter Klarheit wurde bewiesen, daß diese für England so mißlichen Umstände nur durch den Mangel chemischer Schulung an den Unterrichtsanstalten, den Universitäten und technischen Schulen, verschuldet seien, da in Deutschland und in Amerika ein lebhaftes Zusammenwirken von Industrie und Wissenschaft die englischen Erzeugnisse vom Weltmarkt verdrängten. Allein das hat wenig geholfen. In

den regierenden und führenden Kreisen saßen fast ausschließlich Männer, die ihre Karriere hauptsächlich ihrer humanistischen oder juristischen Ausbildung verdankten, und die darum glaubten, daß man auch weiterhin ohne Chemie auskommen werde. Gewahrten nun diese Juristen und Philosophen eine Bewegung zu Gunsten der Naturwissenschaften, so fühlten sie sich in allen ihren heiligen Interessen bedroht und suchten darum zu beweisen, daß viel eher eine Rückkehr zur klassischen Bildung zu erstreben wäre. Auch anderswo sind derartige Forderungen laut geworden und haben zum Teil Erfolg gehabt.

Nun sind die Führer auch in den festesten Burgen der Klassizität durch den Kriegssturm aufgerüttelt und zur Einsicht gebracht worden, daß die schöne humanistische Bildung wenig nützt, wenn die harte Notwendigkeit drängt. Das ist eine von den Lehren, die die gegenwärtige schwere Prüfungszeit den Völkern mit harter Hand eingeprägt hat und die niemals vergessen werden wird.

Und wir müssen den Nutzen aus dieser Lehre ziehen. Wollen wir jetzt nach Kriegsschluß mit Hoffnung auf Erfolg in dem friedlichen Wettbewerb der Völker bestehen, so müssen wir nach jeder Richtung hin die Entwicklung unsrer Industrie, besonders der chemischen, beschleunigen.

Ich wünsche durch die folgenden Ausführungen das Interesse der schwedischen Allgemeinheit für die Chemie in einigem Maße zu wecken, für die Wissenschaft, die mehr als jede andere der gegenwärtigen materiellen Kultur zugrunde liegt. Wie sehr diese sich von derjenigen am Schlusse des achtzehnten Jahrhunderts unterscheidet, wird aus der in den nächsten Kapiteln gegebenen Darstellung der Auffassung der Chemie, die in vergangenen Zeiten geherrscht hat, hervorgehen.

Der Verfasser.

Vorwort zur deutschen Ausgabe.

Das vorliegende Büchlein wurde mit besonderer Rücksicht auf schwedische Verhältnisse geschrieben. In die deutsche Übersetzung sind nur einige unumgängliche Veränderungen eingefügt, hauptsächlich solche, die auf deutsche statistische Daten sich beziehen. Übrigens möge ganz in kurzem darauf hingewiesen werden, daß die chemische Wissenschaft und Industrie der Jetztzeit in Deutschland einen noch mehr hervorragenden Platz einnehmen, als in irgend einem anderen Lande, was ja einen ganz überwiegenden Einfluß auf die hohe ökonomische Stellung Deutschlands und auf die schnelle Entwicklung seiner materiellen Kraft vor dem Kriege gehabt hat. Es ist wohl zu vermuten, daß der Wiederaufbau Deutschlands nach dem verheerenden Kriege in höchstem Grade auf der Verwendung der Chemie begründet wird.

Ich wage deshalb auch die Hoffnung auszudrücken, daß diese Darstellung des Entwicklungsganges der wunderbaren chemischen Wissenschaft etwas zur Hochhaltung des Interesses für dieselbe in demjenigen Lande, das so sehr viele hervorragende und leitende Chemiker hervorbrachte, beitragen wird.

Stockholm, Oktober 1921.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

1. Kapitel. Die alten Vorstellungen vom Wesen der Materie . . 1

Schöpfungsvorstellungen. Urmaterie, Chaos. Die vier Elemente. Aggregatzustände. Dichte; Plato. Feuchtigkeit und Wärme; Aristoteles. Atomtheorie des Demokritos. Die Unzerstörbarkeit der Materie; Empedokles. Die Metalle und ihre Färbung. Die Alchemisten. Die Transmutation und die Goldmacherei. Die Ägypter. Der Stein der Weisen. Die medizinische Chemie bei den Indern. Das Lebenselixier. Die Iatrochemie; Paracelsus. Die technische Chemie. Die Chemie bei den Arabern und Chinesen. Die Prinzipien: Quecksilber, Salz und Schwefel. Hjärnes Lehrbuch der Chemie. Kunkel.

2. Kapitel. Die Begründung der wissenschaftlichen Chemie . . 20

Archimedes; die Wage; spezif. Gewicht. Lionardo da Vinci: Widerspruch gegen Aristoteles. P. Ramus. Die Gase, van Helmont. Boyles Lehre von den Elementen. Mayow. Die Phlogistontheorie. Neue Entdeckungen. Priestley, Scheele, Cavendish. Quantitative Analyse, Bergman. Lavoisiers Säuretheorie. Daltons Lehre von den Atomen und den multiplen Proportionen. Gay-Lussacs Volumgesetz. Berzelius. Avogadros Molekulartheorie. Die chemischen Zeichen. Das Atomgewicht. Die Bestandteile der äußeren Erdrinde. Das Gleichgewichtsgesetz. Berthollets Anschauungen.

3. Kapitel. Feuer, Oxydation und Reduktion 44

Die Prometheus- und Heimdallssage. Feuer durch Blitzschlag. Feuer durch Reibung. Feuerschlagen mit Feuerstein und Schwefelkies oder Eisen. Das Cerfeuerzeug. Döbereiners Feuerzeug. Pneumatisches Feuerzeug. Das chemische Feuerzeug mit Schwefelhölzern. Congreves Streichhölzer. Phosphor und Phosphorstreichhölzer. Der Zündsatz. Schrötters roter Phosphor. Sicherheits-Streichhölzer, Böttger. Verbesserungen. Die Entzündungstemperatur. Selbstentzündung. Oberflächenverbrennung. Anwendung derselben nach Bone. Die Atmung. Die Assimilation des Kohlenstoffs durch die Pflanzen. Ver-

Seite

moderung, Verwitterung, Rosten. Oxydation und Reduktion. Goldschmidts Aluminothermie. Oxydationsmittel. Chlorierungsmittel, Reduktionsmittel. Elektrische Oxydation und Reduktion.

4. Kapitel. Werkzeug u. Metalle 72

Der Gebrauch des Werkzeugs älter als der des Feuers. Feuerstein, Horn und Knochen. Metalle. Bronze. Eisen. Die Weltproduktion von Eisen. Der Vorrat an Eisenerzen. Beeinflussung der Eigenschaften des Eisens durch fremde Beimengungen. Die Blütezeit der schwedischen Eisenindustrie. Der Bessemerprozeß. Siliziumeisen. Aluminiumeisen. Manganstahl. Rekaleszens. Nickelstahl. Invar. Chromstahl, Wolframstahl, Molybdänstahl. Kupfer und Bronze. Phosphorbronze. Messing. Aluminiumbronze. Siliziumbronze. Kupferraffinierung: Gold, Silber, Quecksilber, Blei, Zinn, Antimon, Wismut, Kadmium. Leicht schmelzbare Legierungen. Die Schmelzpunkte der Metalle. Zink, Aluminium, Magnesium, Magnalium, Natrium, Kalium.

5. Kapitel. Der Kulturwert der Kieselsäure 106

Töpferei. Ton. Kaolin. Ziegel. Formen, Brennen und Glasieren. Glasur. Porzellan und Fayence. Porzellanfarben. Steingut. Feuerfeste Tiegel. Chinesische und etrurische Tonwaren. Glas. Die Kristallisation der Silikate. Die wichtigsten Silikate. Die wichtigsten Glassorten. Abbes, Schotts und Zeiss' Arbeiten. Spezialglas. Glasfarben. Zement. Portlandzement. Kali aus Silikaten.

6. Kapitel. Die Chemie der Erdrinde 139

Die chemische Zusammensetzung der Erde. Vulkangase. Das Magma. Vulkanische und plutonische Gesteinsarten. Mechanischer Zerfall und chemische Verwitterung. Die Auslaugung von Bestandteilen der Gesteine. Die chemische Einwirkung der Lösungen auf die Erdrinde. Die Bedeutung der Wasserläufe Ausfüllung der von den Flüssen ins Meer getragenen Stoffe. Sedimentäre Lager. Die Entstehung von Sandstein, Kalkstein und Schiefer. Die Bedeutung des Kalksteins. Dolomit. Die Entstehung von Eisenerzen. Einfluß des Druckes und der Temperatur. Kristallinische Schiefer. Das Alter sedimentärer Ablagerungen.

7. Kapitel. Erze und fossile Brennstoffe 159

Flöze, Linsen, Drusen und Gänge. Die Entstehung der Erze. Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit. Heizwert. Das Petroleum und seine Entstehung. Die Steinkohlenvorkommen und ihre schnelle Ausnutzung. Der rasche Verbrauch des Steinöls. Sorgen um den zukünftigen Bestand der Rohstoffe.

8. Kapitel. Die Chemie des Wassers und der Luft 181

Das Meerwasser und dessen Zusammensetzung. Das Wasser der Ostsee. Der Gehalt an Kohlensäure. Chemische Sedimente. Der Sauerstoffgehalt und das Leben im Meere. Seesalz, dessen Gewinnung. Die Staßfurter Salze. van 't Hoffs Unter-

Seite

suchungen Die Entstehung des Steinsalzes. Die Salze in ablaufslosen Seen. Nitrate. Das Luftmeer. Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase, Wasserdampf und Kohlensäure. Die Entwicklungsgeschichte des Luftmeeres. Der Kreislauf in der Luft und das Leben.

9. Kapitel. Die Energiequellen 200

Die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen. Thermochemie. Einfluß der Temperatur. Die Sonnenwärme. Die Ausnutzung derselben durch die Pflanzen. Die Verbrennung von Kohle. Wasserfälle, deren Vorkommen. Elektrifizierung derselben. Die Entwicklung der Wasser- und Dampfkraftbenutzung. Völliger Ersatz der Kohle durch Wasserkraft unwahrscheinlich. Sonnenmaschinen. Hero von Alexandrien. Mouchet, John Ericsson, Shuman. Der Nutzeffekt der Sonnenmaschine. Der Wind. Windmotore. P. la Cour. Die Ungleichmäßigkeit der Kraftquellen.

10. Kapitel. Elektrizität und Chemie 217

Elektrochemische Versuche mit der Reibungselektrisiermaschine. Voltas Säule. Davys Versuche. Berzelius und seine elektrochemische Theorie. Die elektrische Spannungsreihe. Das Faradaysche Gesetz. Die elektrolytische Dissoziationstheorie. Die analytische Chemie. Ionenreaktionen. Additive Eigenschaften. Die Wanderung der Ionen. Hittorf. Die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens von Salzlösungen. Der Dissoziationsgrad. Schwache Säuren und Basen. Das Gleichgewichtsgesetz von Guldberg und Waage. Galvanische Elemente. Akkumulatoren. Normalelemente. Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie. Galvanische Ausfällung von Metallen. Elektrolyse von Kochsalzlösungen. Der elektrische Lichtbogen. Elektrische Heizung und darauf beruhende Verfahren.

11. Kapitel. Der Verlauf der chemischen Prozesse 242

Gleichgewicht zwischen der Essigsäure und ihren Ionen. Dissoziation der Gase. „Abnorme" Gasdichten. Die Ableitung des Gleichgewichtsgesetzes durch Horstmann. van 't Hoffs Untersuchungen über dasselbe. Einfluß von Temperatur und Druck. Dampfspannung über wasser- und ammoniakhaltigen Salzen. Kalkbrennen. Dissoziation der Kohlensäure und des Wassers bei hohen Temperaturen. Birkeland und Eydes Verfahren zur Bindung des Luftstickstoffs. Habers Ammoniakverfahren. Esterbildung. Das Gleichgewicht in Salzlösungen. Neutralisation von Giften durch Antitoxine. Das Verhalten der Glukoside. Katalysatoren. Williamsons Arbeiten. Lösungsgeschwindigkeit. Einfluß der Temperatur. Die „Vergiftung" der Katalysatoren. Hydrierung nach Sabatier. Fettspaltung. Die katalytischen Eigenschaften des Wasserdampfes.

12. Kapitel. Farbstoffe, Riechstoffe und Arzneimittel 265

Unbedeutendheit der chemischen Industrie bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts. Schießpulver und Salpeter. Soda. Die Baum-

Seite

wollindustrie. Englands führende Stellung bis zum Schluß des 19. Jahrhunderts. Deutschlands großartiger Aufschwung. Die Solvay-Soda. Kontakt-Schwefelsäure. Krapp und Indigo. Der Purpur der Antike. Neue prachtvolle lichtechte Farben. Friedländer, Bohn, Rob Schmidt. Fluoreszierende Farben. Indikatoren. Die Bedeutung der Wasserstoffionen-Konzentration. Riechstoffe. Wallach. Narkotisierungsmittel. Alypin. Fiebermittel. Teobromin und Koffein. Hydrastinin, Adrenalin und Kokain. Schlafmittel, Derivate des übelriechenden Merkaptans. Veronal. Atoxyl.

13. Kapitel. Zellulose, Kautschuk 293

Zellulose aus Baumwolle und aus Holz. Holzschliff. Sulfitkohle. Sulfitspiritus. Schießbaumwolle. Alfr. Nobel. Nitroglyzerin, Dynamit und gelatinierte Sprengstoffe. Kollodium. Zelluloid. Pergamentpapier. Einwirkung von Säuren und Alkalien. Willesdenartikel. Xantat. Kunstseide. Glanzstoff. Viskose. Zellit. Sikoid. Baykogarn. Nicht feuergefährliche Films. Kautschuk. Isopren. Künstlicher Kautschuk. Die chemischen Fabriken und ihre Organisation

14. Kapitel. Die Chemie und die Brotfrage 313

Die Lebewesen, namentlich die Pflanzen, erzeugen Nährstoffe in auf andere Weise nicht zu erreichendem Maße. Die chemische Arbeit der Zelle. Versuche diese nachzumachen. Die Fetthärtung. Die Chemie der Fette. Die Chemie der Zuckerarten. Stärkezucker. Chemie der Eiweißstoffee. Landwirtschafts-Chemie. Palissy, Liebig. Landwirtschaftliche Versuchsanstalten. Die Arbeit der Bakterien. Die Mineralstoffe in den geernteten Feldfrüchten. Kalk. Stickstoffdünger. Phosphorsäuredünger. Knochenmehl. Die Kalifrage während des Krieges. Das Eindringen der Düngstoffe in den Erdboden.

15. Kapitel. Das Haushalten mit den Naturschätzen 336

Viel zu schneller Verbrauch der Rohstoffe. Vorschläge zur Sparsamkeit. Die Rohstoffschätze. Erze, Steinöl, Kohle; Metalle, Gold und Silber Eisen. Aluminium, das Metall der Zukunft. Kalk und Kochsalz. Kalisalze, Phosphate, Stickstoffdünger, Schwefel. Künstliche Bewässerung. Unkraut. Waldwirtschaft. Wasserfälle.

1. Kapitel.

Die alten Vorstellungen vom Wesen der Materie.

Man wird wohl im allgemeinen zu der Annahme geneigt sein, daß der Glaube an die Vernichtbarkeit der Materie und an deren Neubildung durch einen Schöpfungsakt bei uralten primitiven Völkerschaften entstanden sei und sich von da aus verbreitet habe. Es war aber gerade ein im abstrakten Denken sehr weit, oder sagen wir lieber gleich: zu weit vorgeschrittenes Volk, bei dem uns dieser Glaube zuerst entgegentritt; wir begegnen ihm zuerst in den Vedasagen der Inder. Aber auch hier erscheint er nicht in voller Konsequenz durchgeführt, denn er setzt das Vorhandensein eines durch und durch gleichförmig Aufgelösten vor der Existenz der Welt voraus, das der Herr — Brahma — mit Hilfe der fünf Elemente erst wahrnehmbar gemacht habe, und woraus dann durch dessen Willen die Schöpfung entstanden sei. Dieser ersten Schöpfung seien abwechselnd Vernichtungen und Neuschöpfungen gefolgt; doch scheinen diese sich vorwärts und rückwärts abspielenden Prozesse hauptsächlich nur die lebenden Wesen und nicht so sehr die Materie an sich betroffen zu haben.

Weit einfacher ist die Lehre Zarathustras, der zufolge der Lichtgott Ormuzd, der selbst die ungeformte, den unendlichen Raum wie ein Chaos ausfüllende Materie war, außer verschiedenen Gottheiten und dem Himmelsraum

noch folgende, in nachstehender Ordnung angegebene Dinge bildete:

1. die Himmelskörper: Sonne, Mond und Sterne;
2. das Feuer;
3. das Wasser;
4. die Erde und die lebenden Wesen.

Man sieht, diese Einteilung entspricht den späteren vier Elementen. Die Inder schon führten ein fünftes Element, die Luft, ein, während das erste, die Himmelskörper, fortgelassen oder als zum Feuer gehörig gerechnet wurde.

Ebenso wie in Zarathustras Lehre findet sich in allen primitiven Vorstellungen vom Urzustand der Welt die Annahme einer bereits vorhandenen, ungeordneten, Chaos genannten Materie, die von einem göttlichen Wesen zu den mannigfaltigen Dingen umgeformt wurde. Die Lehre von der Unzerstörbarkeit der Materie ist in späteren Zeiten, da man gelernt hatte, die Masse mit Hilfe der Wage zu messen, zu einem Grundsatz der modernen Naturwissenschaft geworden, welcher aussagt, daß die Masse der Materie unveränderlich ist, weder vermehrt noch vermindert werden kann. Das ist die seit Vorzeiten geahnte Wahrheit von der Unzerstörbarkeit der Materie in scharfer quantitativer Prägung.

Die Lehre von den voneinander verschiedenen vier Elementen finden wir später im Osten, in Babylon sowohl wie in Persien und in Indien. Wahrscheinlich haben die Griechen ihre Lehre von den Elementen aus dem Osten geholt. Bei den Griechen bestand anfänglich eine Neigung zur Vereinfachung derselben, insofern, als eins von den vieren für das wichtigste, für die Urmaterie betrachtet wurde, aus welcher die anderen hervorgegangen sein konnten. So betrachtet Thales das Wasser, Anaximenes die Luft und Heraklit das Feuer als das Ursprüngliche. Schließlich blieb es dabei, daß Empedokles

(gegen 500 v. Chr.) die sämtlichen vier Elemente, nämlich außer den drei ebengenannten auch die Erde, als gleichwertig erklärte. In dieser Form wurde die Lehre von Aristoteles aufgenommen und blieb unter dem Schutze von dessen beispielloser Autorität bis weit in die neue Zeit hinein unwidersprochen und allgemein herrschend.

Nach dieser äußerst einfachen Theorie ordnete die Antike ihr Wissen von der Außenwelt. Ihre Erfahrungen auf diesem Gebiete waren ja ganz unbedeutend. Drei Grundelemente: Luft, Wasser und Erde repräsentierten die drei Aggregatzustände: die Gasform, das Flüssige und das Feste, in welchen die Materie erscheint. Man kann diese Lehre eigentlich der Wissenschaft nicht zurechnen, die wir jetzt Chemie nennen, sie gehört vielmehr zu der Disziplin, die wir jetzt ebenso wie die Antike Physik nennen. Das vierte Element, das Feuer, war das Leuchtende, das wir an den Himmelskörpern wahrnehmen und das auch entsteht, wenn irdische Stoffe hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Heute wissen wir ja alle, daß derselbe Körper oder Stoff in all den oben genannten drei Zuständen vorkommen kann. Das allbekannte Beispiel hierfür ist das Wasser, das durch Wärme in Gas (Dampf), und durch Kälte in Eis übergeht. Die Antike selbst ahnte bereits diesen Zusammenhang. Plato sagt im „Timaios": „Brennende Luft bildet Feuer. Wird dieses verdichtet oder gelöscht, so entsteht wieder Luft (Gas). Die Luft (Dampf) wird zu Wolken und Nebel verdichtet, die durch Zusammenziehung flüssiges Wasser geben. Aus dem Wasser entstehen schließlich infolge weiterer Zusammenziehung Erde und Steine." In diesem Ausspruch ist nicht die Eisbildung, sondern vielmehr der Absatz von aufgeschlämmten festen Stoffen oder gelösten Salzen aus unreinem Wasser berücksichtigt. Platos Erfahrung war also sehr mangelhaft und oberflächlich. Und das kann ja als charakteristisch

für die herrschende philosophische Richtung angesehen werden, die sich mit allgemeinen unklaren Vorstellungen anstatt genauer Beobachtungen begnügte. Die experimentelle Untersuchung war so gut wie gänzlich unbeachtet geblieben.

Nach Platos Vorstellung ist die Dichte der unvergleichlich wichtigste Faktor. Die Luft wird zu Wolken und Nebel verdichtet; diese wiederum zu Wasser, das weiter zu Stein und Erde verdichtet wird. Auch der Übergang des Feuers in Luft ist, wie Plato sagt, ein Verdichtungsakt. Nur das Streben, einen allgemein gültigen Schlußsatz aufzustellen, hat den großen Philosophen irregeleitet. Zweifellos findet eine Verdichtung statt, wenn Wasserdampf in flüssiges Wasser übergeht; aber, wie wir wissen, tritt umgekehrt eine Ausdehnung, eine Volumvergrößerung ein, wenn Wasser zu Eis gefriert. Dies und die Tatsache, daß das Wasser in dieser Hinsicht sich anders verhält als die große Mehrzahl der Flüssigkeiten, hat Plato (428—347 v. Chr.) nicht gewußt. Den Begriff der Dichte oder des spezifischen Gewichtes hat zweifellos zuerst Archimedes (287—212 v. Chr.) klargelegt. Nur infolge der Anwendung allgemeiner unbestimmter Begriffe konnte die platonische Lehre von den Elementen zur Anwendung und zur Verbreitung gelangen.

Wir wissen jetzt, daß fast immer Wärme — Feuer — entsteht, wenn Materie zusammengedrückt wird. Ein Beispiel hierfür ist das pneumatische Feuerzeug, in welchem die Luft durch starkes Zusammendrücken sich so erhitzt, daß entzündliche Gegenstände darin entflammen. Hätte Plato das gewußt, so hätte er schwerlich jenen Satz über Feuer und Luft aufgestellt.

Während bei Plato die drei Aggregatzustände — fälschlich als Repräsentanten der Dichte — seiner Vorstellung zugrunde lagen, richtete sein großer Schüler Ari-

stoteles (385—323 v. Chr.) seine Aufmerksamkeit auf die große Bedeutung von Wärme und Trockenheit in der Natur.

Tatsächlich sind Wärme und Feuchtigkeit von ausschlaggebender Bedeutung für die Entwicklung organischer Wesen und somit auch für die Existenz des Menschen. Trockne vernichtet die Gewächse und verwandelt die Fluren in Wüsten. Die Kälte — d. h. ein niedriger Wärmegrad — hemmt ebenfalls die Entwicklung der Gewächse und besonders das Reifen der Früchte. Aristoteles führte nun diese Begriffe mit der Erläuterung, daß warm und kalt, trocken und feucht die vier Grundwahrnehmungen unserer Sinne — richtiger gesagt, unseres Gefühlssinnes — seien, in die Definition der Elemente ein und erhielt so die folgende schematische Zusammenstellung:

kalt und trocken — Erde
warm und trocken — Feuer
warm und feucht — Luft
kalt und feucht — Wasser.

Mehr als diese vier Kombinationen sind nicht denkbar. Darum kann es nicht mehr als vier Elemente geben. Dieser Gedankengang ist vollkommen charakteristisch für die platonisch-aristotelische Philosophie, die leider fast zwei Jahrtausende hindurch die Denkweise beherrschte und noch in unseren Tagen außerhalb des naturwissenschaftlichen Bereiches kräftig weiterlebt. Wie falsch das ist, ersieht man leicht daraus, daß die Luft, wie die alltägliche Erfahrung lehrt, sowohl warm als kalt sein kann und ebenso feucht oder trocken, je nach ihrem Dampfgehalt, und es zwischen diesen äußersten Grenzen alle Übergänge gibt. Die schematische Einfachheit siegte indessen über alle auf die Erfahrung gegründete Bedenken, und das aristotelische System erstarrte zu einem dürren Dogmatismus, der die Entwicklung der Wissenschaft behinderte.

Einige Zeit vor Plato lebte in Abdera in Thracien der größte naturwissenschaftliche Denker der alten Zeit: Demokritos (geb. 460 v. Chr.). Er sah klar, daß Wasser und Wasserdampf nicht als ungleiche Elemente angesehen werden dürfen, da sie doch ineinander übergeführt werden können. Etwas Gemeinsames müßte zwischen beiden bestehen. Die kleinsten Teilchen des Wassers und des Wasserdampfes müssen die gleichen sein. Im Wasserdampf liegen sie weiter auseinander und erfüllen darum einen größeren Raum als im flüssigen Wasser. Diese kleinsten Teilchen sind unsichtbar. Daß sich Wasser und Wasserdampf zu jeder Zeit gegenseitig ineinander umwandeln können, ist nur begreiflich, wenn diese kleinsten Teilchen derselben unzerstörbar sind. Das ist die folgerichtigste und einfachste Annahme.

Demokritos nahm an, daß diese kleinsten Teilchen nicht weiter teilbar seien, und nannte sie Atome (Unteilbare); ferner, daß sie in einer unaufhörlichen Bewegung begriffen seien. Indem sich Atome ungleicher Art miteinander verbänden, entstünden die mannigfaltigen Körper, die wir in der Natur beobachten. Schon vor ihm hatte Empedokles die Unzerstörbarkeit der Materie angenommen. Er betrachtete alles Naturgeschehen als Folge von Veränderung der Formen und der Zusammensetzung der Körper. Demokritos ließ sich nicht von den vier Elementen fesseln. Er wurde von Aristoteles und dessen Schule heftig bekämpft; aber wir verdanken wenigstens den von dieser Seite geübten Kritiken den größten Teil dessen, was wir von seiner Lehre wissen.

Es ist merkwürdig, daß während des ganzen Mittelalters und bis in das siebzehnte Jahrhundert hinein kein Fortschritt in der Lehre von der Zusammensetzung der Körper gemacht worden ist. Die Chemiker beschäftigten sich vor allem mit dem Problem des metallischen Wesens.

Die Metalle wurden alle als von einer Art betrachtet und man hielt es darum für möglich, ein Metall in ein anderes zu verwandeln, und das Bestreben war darum hauptsächlich darauf gerichtet, das Kostbarste derselben, das Gold, aus unedlen Metallen durch Verwandlung zu erzeugen. Man glaubte dies durch irgendeinen Färbprozeß erreichen zu können. Wußte man doch, daß das Kupfer durch eine Behandlung mit Arsenik silberweiß und goldähnlich werde, wenn man es mit Galmei (Zinkkarbonat) zusammenschmilzt. Wie wir jetzt wissen, beruht diese Umwandlung darauf, daß sich in dem einen Falle eine Kupfer-Arsenlegierung, im andern Falle die goldgelbe Zink-Kupferlegierung, das allbekannte Messing, bildet. Schon von alters her wußte man, daß ein Zusatz von Zinn zum Kupfer diesem wertvolle Eigenschaften verleiht, es nämlich in die harte Bronze verwandelt. Darum erschien es als ganz natürlich, daß man durch passende Zusätze aus Kupfer oder anderen unedlen Metallen Gold oder Silber würde machen können. Man stellte sich vor, daß alle Metalle ein und denselben Grundstoff enthielten, der Quecksilber genannt wurde, weil man dieses flüssige Metall für hauptsächlich aus diesem Grundstoff bestehend ansah.

Es lag eigentlich kein innerer Grund vor, daß die Chemie im Westen in Goldmacherei ausarten sollte. Nach Berthelot kam die Anregung hierzu aus Ägypten, wo die Goldschmiede gold- und silberähnliche Legierungen aus unedlen Metallen zu Fälschungszwecken herstellten und große Reichtümer damit gewannen. Von den Ägyptern übernahmen die Griechen, von diesen die Araber und endlich von letzteren die mittelalterlichen Europäer die Kunst der „Transmutation“ — der Metallverwandlung. Glaubte man Roger Baco, daß ein Gramm vom Stein der Weisen 1000 Kilogramm gemeines Metall in Gold verwandle, so war das ein großer Anreiz, sein Glück mit der „Großen Kunst“,

wie die Goldmacherei genannt wurde, zu versuchen. Was also das Hauptmerkmal der Alchemie war, das stammte aus Ägypten her.

Ganz anders lagen die Verhältnisse im Osten. Hier entwickelte sich die Chemie als eine Hilfswissenschaft der Heilkunde, die in den buddhistischen Klöstern ausgeübt wurde, wo es eine Aufgabe der dortigen Priester war, alle Leiden, körperliche sowohl als auch geistige, hinwegzuschaffen. Daher befanden sich auch große Krankenhäuser in diesen Klöstern. Allerdings war man dort auch noch der Überzeugung, daß die richtige Zusammensetzung der Arzeneien allein deren Heilkraft nicht verbürgt, sondern daß dazu noch Sprüche und religiöse Formeln gehörten. So bekam die Chemie einen religiösen Anstrich, und die ältesten Beschreibungen von Arzeneimitteln befinden sich in dem Vedabuche Atharva Veda. Das Gold wurde für ein Lebenselexier gehalten, das Blei als ein Mittel gegen Verzauberung, Perlen wurden als Amulett zum Schutze gegen Krankheit getragen und um ein Alter von hundert Jahren zu erreichen. Die meisten Arzeneien waren in der ältesten Zeit organischen Ursprungs, und von anorganischen wurden nur einige wenige Stoffe verwendet, wie sie in der Natur vorkommen. Nach Praphulla Chandra Ray, der eine Geschichte der hinduischen Chemie geschrieben hat, haben die Inder schon lange vor Hippokrates eine Humoral-Pathologie gehabt und es ist sogar wahrscheinlich, daß die griechischen Anschauungen von den Indern beeinflußt waren. Nach und nach wurden Arzeneimittel anorganischen Ursprungs gebräuchlicher und künstlich dargestellt, darunter besonders metallische Schwefelverbindungen, und das Quecksilber rückte in den Mittelpunkt. „Das Quecksilber ist es, was dem Körper Widerstandskraft und Unsterblichkeit geben kann", heißt es da. Das schwarze Schwefelquecksilber wurde fast für ein Universalmittel gehalten, das allen

Arzeneien beigegeben werden müßte. Quecksilberpräparate wurden gegen Aussatz und andere Hautleiden gegeben. Die Araber haben diese Heilmittel sicherlich in Indien kennen gelernt. Pottasche und das daraus bereitete kaustische Kali spielten ebenfalls eine große Rolle. Um die Wirkung des Alkalis zu mäßigen, wurde es mit Essigsäure abgestumpft.

Eine genaue Darstellung des Unterschiedes zwischen der östlichen und westlichen Wissenschaft hat der Araber Alberuni (gest. 1039) gegeben. Er war 1017—1030 in Indien. „Der Inder", sagt er, „kümmert sich nicht besonders um die Alchemie, aber kein Volk ist dieser Wissenschaft ganz fremd." — „Die Adepten in derselben suchen sie geheimzuhalten und ziehen sich von jedem Verkehr mit anderen als mit ihresgleichen zurück. Es ist mir darum nicht möglich gewesen, Aufschluß über die von den Indern in dieser Wissenschaft angewandten Methoden zu erhalten; auch nicht über die Rohstoffe, deren sie sich hauptsächlich bedienen, animalischer, vegetabilischer oder mineralischer Natur. Ich hörte bloß von Sublimation, Kalzination und Analyse reden, ebenso vom Wachsen des Talkes, den sie in ihrer Sprache „tâlaka" nennen, und vermute daher, daß sie sich für den mineralogischen Teil der Alchemie interessieren."

„Sie besitzen eine Wissenschaft, die der Alchemie ähnlich, aber ihnen eigentümlich ist. Sie nennen sie Rasâyana, ein Wort, das sich von Rasa herleitet, das Gold bedeutet." Ray fügt hier hinzu, daß in älteren Schriften unter Rasâyana eine Arzenei verstanden wird, die das Leben verlängert, also ein Lebenselixier. Späterhin wurde das Wort Rasâyana zur Bezeichnung der therapeutischen Anwendung des Quecksilbers und auch anderer Körper gebraucht. „Hierunter versteht man eine Kunst, die gewisse Verfahren, Kräuter und zusammengesetzte Arzeneien anwendet, die

größtenteils aus dem Pflanzenreiche stammen. Diese Kunst stellt die Gesundheit hoffnungslos Erkrankter wieder her und gibt verwelkten Greisen die Jugend wieder — — — Sie verlängert das Leben der Menschen auf dieser Welt um lange Zeiten."

Wir sehen also hier eine deutliche Identifizierung der indischen Chemie mit der sogenannten Iatrochemie (d. h. der medizinischen Chemie), die ein halbes Jahrtausend später durch Paracelsus (1493—1541) und seine Nachfolger in Europa eingeführt worden ist. Von den letzteren mögen hier genannt werden: der Deutsche Libavius (gest. 1616), der das Zinnchlorid entdeckt und eine Methode zur Darstellung der Schwefelsäure beschrieben hat, die im Prinzip mit einer jetzt noch gebräuchlichen übereinstimmt; ferner der Holländer van Helmont (1577—1614), der die Kohlensäure beschrieb, die bei der Gärung entsteht und, aus Kreide oder Pottasche durch Säure entbunden, auch im Tierkörper und im Erdboden gebildet wird. Auf diesen hervorragenden Mann kommen wir späterhin noch zurück. Der Deutsche Boë Sylvius (1614—1672) betrachtete die Verbrennung und die Atmung als gleichartige Vorgänge. Er erkannte den Unterschied zwischen venösem und arteriellem Blut und die Einwirkung der Luft als Ursache der hellen Röte des letztern. In England verbreitete Willis (1621 bis 1675) die iatrochemische Lehre. „Das größte wissenschaftliche Verdienst der Iatrochemie bestand darin," — sagt Thorpe — „daß sie die Chemie zu einer Fachwissenschaft machte. Infolgedessen begannen viele sich ihr zu widmen, und das Ergebnis war die Entdeckung einer großen Anzahl chemischer Verbindungen. Dadurch wurde die Allgemeinheit mit chemischen Erscheinungen vertraut und das Bedürfnis nach einer allgemeinen Theorie für dieselben geweckt. Die darauffolgende Zeit war bestrebt, dieses Bedürfnis zu befriedigen."

Schon zur iatrochemischen Zeit wirkten auch drei hervorragende Männer in der angewandten Chemie, nämlich Georg Agricola (1494—1555), der Vater der Metallurgie und Verfasser der bedeutendsten technischen Schriften des 16. Jahrhunderts; Palissy (1510--1589), der Begründer der rationellen Keramik, und Johann Rudolph Glauber (1604—1668), der größte Chemiker jener Zeit, der die Salzsäure und Salpetersäure und das nach ihm benannte Glaubersalz (Natriumsulfat) darstellte, welchem eine außerordentlich große medizinische Bedeutung beigelegt wurde. Er lehrte weiter mehrere Chloride, wie den Salmiak, das Zinkchlorid, das Arsen- und das Kupferchlorid kennen und scheint auch das Chlorgas entdeckt zu haben. Auch in der Fabrikation von Salpeter und Glas und in der Bereitung neuer Farbstoffe war er hervorragend. Er schrieb ein Handbuch über chemische Prozesse, das lange Zeit hindurch das Vorbild für derartige Werke war. In dieser Epoche lernte man eine große Anzahl organischer Salze kennen, so die Salze der Essigsäure und der Weinsäure, darunter den Brechweinstein, und ferner auch die der Stearinsäure, Bernstein- und Benzoesäure.

Da die Iatrochemie in Europa erst mehrere Jahrhunderte nach der in Indien aufkam, wo sie in hohem Grade ausgebildet war, so liegt die Frage nahe, ob nicht die paracelsischen Ideen doch ursprünglich von Indien ausgegangen sind. Ray nimmt an, daß dies der Fall ist. Die Kalifen Harun (gest. 809) und Mansur (gest. 1002) hatten die wichtigsten indischen Schriften über Medizin und Pharmakopöe für die Bibliotheken in Bagdad und Cordoba übersetzen lassen. Ein indischer Arzt, der Harun-al-Raschid in einer schweren Krankheit behandelte, übersetzte eins der wichtigsten Werke indischen Ursprungs ins Arabische und schrieb in dieser Sprache ein Buch über Medizinalpflanzen. Mohammedanische Studenten gingen in großer Zahl nach In-

dien, um dort diese Wissenschaft zu studieren, und andererseits wurden indische Lehrer an den Hof des Kalifen berufen. Es ist auch bekannt, daß zu jenen Zeiten es hauptsächlich die mohammedanische Welt war, in der die Wissenschaften gepflegt wurden, und von da, und hauptsächlich von den spanischen Arabern kamen die Kenntnisse, die sich allmählich über den Westen verbreiteten. Es ist also durchaus nicht unwahrscheinlich, daß die Iatrochemie von den Arabern aus Indien in Europa eingeführt worden ist.

Daß die chemischen Kenntnisse von Indien nach Westeuropa übertragen werden konnten, sucht Ray auch dadurch zu beweisen, daß die sogenannten arabischen Ziffern durch arabische Vermittlung von Indien gekommen sind. Ebenso seien La Fontaines Fabeln von Indien gekommen. Sie sind zuerst in die Pilpay-Sprache übersetzt worden; von da ins Arabische und davon ins Persische, worauf sie endlich der französischen Bearbeitung als Grundlage dienten. Doch schon etwa um 1600 war die Chemie des Westens der indischen weit überlegen geworden und die chemischen Kenntnisse begannen von Europa nach Indien übertragen zu werden.

Ohne Zweifel ist die indische Chemie direkt in China eingeführt worden. Auch da hatte die Chemie einen medizinisch-religiösen Anstrich und ihre Hauptaufgabe war, ein Lebenselixier zu schaffen. Zunächst wurde danach im Pflanzenreiche gesucht. So wird erzählt, daß der Kaiser Tschi-Hoang-Ti ungefähr um 218 v. Chr. eine große Expedition nach den Orten aussandte, an denen man die Gewächse zu finden hoffte, aus deren Saft man das Elixier würde bereiten können. Im vierten Jahrhundert trat ein Chemist Ko Hung auf, der einen mit Zinnober gekochten Trank bereitete, der dem Menschen „ein langes Leben und eine unsterbliche Seele“ zu geben vermochte. Auch die Schwefelarsenminerale, der Realgar und das Auripigment,

sollten zum gleichen Zwecke verwendbar sein. Bei der Bereitung des Elixiers mußte man fasten und Waschungen vornehmen und die Arbeit mußte auf einem hohen Berge, dem Himmel so nahe als möglich, getan werden.

Da diese sämtlichen Mineralien starke Gifte sind, ist es nicht zu verwundern, daß nicht weniger als vier Kaiser aus der Tang-Dynastie ihr Leben einbüßten, nachdem sie dieses Elixier probiert hatten.

Als ein Ableger der indischen Chemie stand die chinesische natürlich im engsten Zusammenhang mit der Religion, zumal auch der Buddhismus eingeführt wurde und sich im siebenten Jahrhundert gewaltig in China verbreitete. Zahlreiche chinesische Priester zogen auch nach Indien, um daselbst die heilige Lehre aufzunehmen.

Wie oben erwähnt, hatten sowohl die Alchemisten, die sich hauptsächlich mit der Metallverwandlung beschäftigten, als auch die Iatrochemiker, die die Chemie in den Dienst der Medizin gestellt hatten, und auch andere mit Metallurgie und industriellen Arbeiten befaßte Chemiker eine große Anzahl neuer Körper, hauptsächlich Säuren, Basen und Salze, dargestellt. Die meisten derselben waren in Wasser löslich und es wurde deshalb angenommen, daß sie einen gemeinsamen Bestandteil enthielten. Dieser wurde einfach „Salz“ genannt. Den in Wasser unlöslichen Körpern schrieb man ebenfalls einen gemeinsamen Bestandteil zu und nannte ihn „Erde“. Außer diesen gab es aber auch eine ganze Anzahl von Körpern, wie Schwefel, Öle und Fette, die in Wasser sich nicht lösten, aber im Gegensatz zur „Erde“ brennbar waren. Diesen wurde auch ein gemeinsamer Bestandteil zugeschrieben, den man „Schwefel“ nannte.

Man hatte somit außer den alten aristotelischen Elementen noch verschiedene andere hypothetische, häufig „Prinzipien“ genannte Stoffe, nämlich außer dem metallischen Prinzip, dem Quecksilber, noch das Salz und den

Schwefel. Als Prinzip des Unlöslichen diente das wohlbekannte „Element", die Erde.

Diese Anschauung herrschte, ungeachtet häufig ausgesprochener vernünftigerer Ansichten, bis weit in die neue Zeit hinein, wie die folgende Zusammenstellung aus dem 1712 von Urban Hjärne, dem Vorsteher des 1683 von Karl XI. gegründeten Staatslaboratoriums, herausgegebenen Lehrbuch der Chemie deutlich zeigt. Dieses erste schwedische Lehrbuch der Chemie kann als eine gute Wiedergabe der zu jener Zeit vorherrschenden Anschauungen in der Chemie bezeichnet werden. Hjärne (1641—1724) spricht zuerst von den vier aristotelischen Elementen, aus denen alle Körper bestehen. Von diesen ist das Feuer das vorzüglichste und es wird auch „das göttliche Element" genannt. Das Feuer, das in seiner reinsten Form in der Sonne ist, ist der Ursprung aller Dinge. — Hjärne ist darum gegen den oben erwähnten holländischen Chemiker van Helmont (1577—1644) erzürnt, der, vernünftig genug, sich erdreistete zu behaupten, daß das Feuer gar keine Substanz sei. (van Helmont sagt, „die Flamme ist nur der entzündete und darum leuchtende Rauch, der selbst ein fettiger Dampf ist".) Die Sonne und die Sterne, meint Hjärne, strahlen Feuer aus und die Sonne erhält wieder soviel, als sie aussendet. — (Diese letztere sonderbare Meinung findet sich später auch bei dem großen französischen Naturforscher Buffon.) — Ein Teil des Sonnenfeuers fällt auf die Planeten und Monde und verbindet sich mit ihren Teilchen zu Ausdünstungen, die das Himmelsgewölbe erfüllen und auch zur Erde gelangen, wo sie besonders die Gesundheit von Menschen und Tieren stark beeinflussen. Hier zeigt sich der Einfluß der Astrologie auf die Denkart. — Die Dünste werden auch von verschiedenen Körpern, besonders vom Quecksilber aufgenommen. Luft ist für das Leben und für die Verbrennung

nötig, wie Boyle durch Versuche in mit der Luftpumpe luftleer gemachten Gefäßen gezeigt hat. In einem solchen Getäße eingeschlossene Kohle verbrennt nicht, auch wenn sie mittels eines Brennspiegels bis zum Glühen erhitzt wird. Der Luftdruck treibt das Wasser in die Gefäße der Pflanzen und in die Quellen der Erde. Wasser und Erde sind mehr passive Elemente. — (Ein Ausspruch von Hjärnes Zeitgenossen, dem Apotheker Lémery in Paris, dem Verfasser des zu jener Zeit meist geschätzten Lehrbuchs der Chemie.) — Wasser geht in größerer Menge in die Zusammensetzung der Körper ein als die anderen Elemente. — Daraus sieht man, daß viele Philosophen, so auch van Helmont, seinerzeit mit Thales der Ansicht waren, daß das Wasser der Ursprung aller Dinge sei.

Indem die vier Elemente in verschiedenen Verhältnissen sich miteinander vereinigen, entstehen die drei Prinzipien: Quecksilber, Salz und Schwefel, die in allen Körpern enthalten sind. Von den Salzen ist das „saure Salz" (die Säuren) besonders wichtig. Eine, „das allgemeine saure Salz" (sal acidum universale) genannte Säure, steigt aus der Erde innersten heißen Teilen auf. Man glaubte, daß dieselbe mit Paracelsus' Spiritus salis (Salzsäure) identisch sei. Wirkt diese Säure auf Erdöl ein, so entsteht Schwefel. Mit Schiefer bildet sie Steinkohle, mit schwefelhaltigen Metallen Vitriole (schwefelsaure Metallsalze) und im Verein mit dem Feuer der Sonne und den Ausdünstungen der Planeten und des Mondes und mit Erde im Meerwasser gibt sie das Seesalz.

Hierauf geht Hjärne zu den Alkalien über, zum flüchtigen Ammoniak und zu den beiden „fixen", d. h. nicht flüchtigen: Kali und Natron. Man erkennt sie daran, daß sie, mit Säure übergossen, aufbrausen, — daraus ersieht man, daß die damals benutzten Alkalien Kohlensäure aus der Luft aufgenommen hatten. Gewöhnliches Salz (Kochsalz oder

Chlornatrium) enthält, wie man aus seiner besondern Entstehungsweise schließen kann, eine ganze Menge von Bestandteilen, sowohl Säure wie Alkali, fix und flüchtig, Wasser, Feuer, wenig Fett (das als Schwefel gerechnet wird) und Erde. — Das gibt ein Bild von dem Reinheitsgrad der damaligen chemischen Präparate, selbst der am leichtesten darstellbaren. — Wird eine Lösung von Salz in Wasser öfter gekocht, so geht das Feuer und damit der Salzgehalt aus dem Salz weg. — Dieser Glaube kann wohl dadurch entstanden sein, daß das Meerwasser beim Kochen eindunstet und infolge der so eintretenden Konzentration das Kochsalz ausscheidet; wird die übrige Flüssigkeit weiter eingekocht, so kristallisieren andere im Meerwasser enthaltene Stoffe aus, die den Salzgeschmack nicht haben. — Hierauf wird eine Anzahl anderer Salze aufgezählt, unter denen der Salpeter als das wichtigste bezeichnet wird. Sie unterscheiden sich in der Zusammenstellung nur wenig vom gewöhnlichen Salz. Der Salpeter soll viel Luft enthalten und deshalb entstünde bei seiner Zersetzung, z. B. bei seiner Verbrennung im Schießpulver, worin der Salpeter ein wesentlicher Bestandteil ist, eine große Volumzunahme.

Die beiden anderen Prinzipien, Quecksilber und Schwefel, sind von geringerer Bedeutung als das Salz. Sie werden darum von Hjärne nur flüchtig beschrieben. Er geht zu einem viel wichtigern Kapitel über: zu der Auflösung und ihrem Gegensatz: der Ausfällung. Die Lösungsmittel werden in drei Klassen eingeteilt, in salzartige, schwefelartige und wasserartige. Unter den salzartigen sind die Säuren die wichtigsten. Sie können Metalle, kalkige und erdige Stoffe und „weichere" Steine auflösen. Hjärne ist hierbei so vernünftig, Lémerys Satz von den Spitzen der kleinsten Teilchen des Lösungsmittels, die sich zwischen die Teilchen des aufzulösenden Körpers drängen und diesen

so aufbrechen, nicht aufzunehmen. (Diese Spitzen sollen auch den sauren Geschmack verursachen.)

Auch die Alkalien werden zu den Lösungsmitteln gerechnet, insofern sie die flüchtigen Bestandteile der Fette, Harze und anderer brennbarer Stoffe lösen.

Zu den schwefelartigen Lösungsmitteln gehören die ausgepreßten und destillierten Öle, wie Olivenöl, Terpentin und vor allem Spiritus. Sie lösen harzige und ölige Stoffe.

Die wasserartigen Lösungsmittel sind: Quellwasser, Regenwasser, Schneewasser, Meerwasser, Maitau, destilliertes Wasser und Bier. Aus dieser Aufzählung geht hervor, wie man den gleichen Stoff je nach dessen Vorkommen oder Darstellung und nach den zufälligen Verunreinigungen für etwas anderes ansah. Von diesen Lösungsmitteln werden nicht nur die verschiedenen Salze, wie Säuren, Alkalien, Alaune, Vitriole und andere neutrale Salze, aber auch Zucker, Gummi u. dgl. aufgenommen.

Die Fällung wird durch den Gegensatz der Lösungsmittel bewirkt. Löst sich z. B. ein Körper in einem Alkali, so wird er durch den Zusatz einer Säure ausgefällt, da diese der Gegensatz des Alkalis ist. Das Wasser ist der Gegensatz zum Fett. Darum werden in Öl oder Spiritus gelöste Stoffe oft durch Zusatz von Wasser zu der Lösung ausgefällt. Noch eine Anzahl spezifischer Fällungsmittel wird besprochen, so das Silbernitrat, durch welches das Kochsalz gefällt wird.

So naiv uns Hjärnes Vorstellungen erscheinen mögen, so entsprechen sie doch vollständig dem Stande der Chemie zu Beginn des 18. Jahrhunderts. Über die Verbrennung äußert Hjärne sich sehr unklar. Die Notwendigkeit der Luft bei der Verbrennung erklärt er dadurch, daß die auf den brennenden Gegenstand einstürzende Luft dessen Teilchen auseinanderstreut und sie so dem Feuer zugänglich macht. Er bestreitet lebhaft die dazumal schon ganz ge-

wöhnliche Ansicht, daß die Flamme nur aus den in die Luft aufsteigenden glühenden Teilchen bestehe.

Uns mag es ganz absonderlich vorkommen, daß zu jenen Zeiten von Männern der Wissenschaft behauptet werden konnte, alle brennbare Stoffe, wie z. B. das Olivenöl, enthielten Schwefel, ohne daß man auf irgendeine Weise es dahin gebracht hätte, sei es durch Analyse, Schwefel aus denselben abzuscheiden oder durch Synthese, durch Vereinigung von Schwefel mit anderen Stoffen, einen solchen, wie etwa Olivenöl, darzustellen. Der große Mangel an Wissen wurde durch willkürliche Annahmen ausgeglichen, die man für philosophisch hielt und leichtfertig handhabte. Die Schwächen der Beweisführung wurden durch einen Wortschwall verdeckt, der die Hörer oder die Leser der chemischen Schriften vollends verwirrte. Bisweilen wurde zugegeben, daß das, was man als Schwefel unter den Bestandteilen, z. B. des Olivenöls, ausgab, nicht dasselbe wäre wie der gewöhnliche Schwefel, und man nannte das, im Gegensatz zum letzteren, „philosophischen Schwefel". Kam es aber dazu, so vergaß man es und redete von dem philosophischen genau so, als wäre es der gemeine Schwefel. Eine ebenso willkürliche Annahme war Hjärnes Hypothese von einer allgemeinen Säure, sal acidum universale, die aus dem Innern der Erde aufsteigen und dasselbe sein sollte wie die Salzsäure. Diese Annahme mag vielleicht von der Wahrnehmung ausgegangen sein, daß mancherlei saure Dämpfe aus Erdspalten in vulkanischen Gebieten aufsteigen. Diese Dämpfe enthalten mitunter Salzsäure, aber meistens Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Kohlensäure. Auch Schwefel setzt sich aus vulkanischen Ausdünstungen ab, und das konnte auch die Veranlassung zu dem Glauben gewesen sein, daß die Universalsäure den Schwefel erzeuge. Ganz phantastisch ist aber die Annahme, daß die Universalsäure im Verein mit Erdöl diesen Schwefel

hervorbringe. Womöglich noch phantastischer ist Hjärnes Annahme, daß das Seewasser aus den Ausdünstungen der Planeten und des Mondes entstanden sei.

Und doch ist Hjärne einer der besten chemischen Schriftsteller seiner Zeit. Die alchemistischen Schriften sind zu einem großen Teil ganz unverständlich; teilweise enthalten sie mystische Vorschriften, in denen ein vernünftiger Kern vielleicht versteckt ist. Diese Unklarheit lag in dem Geist der damaligen, von den Haarspaltereien und Spitzfindigkeiten der scholastischen Philosophie beherrschten Zeit.

Die Annahme der drei Prinzipien wurde nicht von allen Chemikern jener Zeit geteilt. Das geht aus dem scharfen Urteil Kunkels (1630—1702), des Vorgängers von Hjärne, hervor. Er schreibt in seinem „Laboratorium chymicum", das nach seinem Tode veröffentlicht wurde: „Mir altem Manne, der sich sechzig Jahre lang mit Chemie beschäftigt hat, ist es nie geglückt, den ‚fixen Schwefel' zu entdecken oder zu finden, wie er in die Zusammensetzung der Metalle eingeht. Die Philosophen sind durchweg nicht einerlei Meinung über diesen Schwefel, ein jeder versteht darunter etwas anderes. Man kann ja dazu sagen, daß jedermann das Recht hat, sein Kind so zu taufen, wie er will. Meine Ansicht ist: Wenn ihr wollt, mögt ihr meinetwegen den Esel Kuh nennen, aber ihr werdet niemanden finden, der glauben wird, daß euer Esel eine Kuh ist." Trotzdem glaubte er, daß die Metalle Quecksilber enthalten. Den allgemeinen Glauben jener Zeit, daß die Metalle bei ihrer Verbrennung (Oxidation) ihr Gewicht vermehren, indem sie dabei einen wägbaren „Feuerstoff" aufnehmen, bestritt Kunkel ebenfalls. Es ist verwunderlich, daß Hjärne so wenig von Kunkels gesunden Ansichten beeinflußt wurde.

2. Kapitel.

Die Begründung der wissenschaftlichen Chemie.

Der große Fehler, an dem die chemischen Anschauungen der Antike und des Mittelalters litten und der jeden Fortschritt unterband, war der Mangel an auf den Versuch gegründeter Erfahrung. Eine glänzende Ausnahme bildete in dieser Hinsicht schon in alter Zeit der berühmte Archimedes (287—212 v. Chr.), der Begründer der Gleichgewichtslehre und der Hydrostatik in der Mechanik. Er war der Erfinder der Methode durch Wägung eines Körpers in Luft und in Wasser, dessen spezifisches Gewicht zu bestimmen. Auf diese Weise hat er nachgewiesen, daß ein dem Hiero von Syrakus gehörender, angeblich goldener Kranz aus vergoldetem Silber bestand. Mittels dieser Methode wurde es möglich, die wenigen dazumal bekannten Metalle voneinander zu unterscheiden. Deswegen stand sie während des ganzen Mittelalters, wie aus den bezüglichen arabischen Handschriften hervorgeht, im höchsten Ansehen, und weil es zu jener Zeit die wichtigste Aufgabe des Chemikers war, die Metalle voneinander zu scheiden, wurde die Wage geradezu „das Werkzeug des Chemikers" genannt.

Archimedes stand mit der großen Naturforscherschule in Alexandria in Verbindung, die die antike Wissenschaft in der Schrift niederlegte und fortentwickelte und von der die

bedeutendsten Arbeiten auf dem Gebiete der antiken Chemie herstammen. Von da gingen die chemischen Kenntnisse zu den Arabern und von diesen nach dem Westen über.

Zu Beginn der neuen Zeit wirkte in Italien und Frankreich ein Mann von außerordentlich hervorragendem Geiste und großer Arbeitskraft: Leonardo da Vinci (1452—1519), der außer seinem künstlerischen Schaffen auch auf dem Gebiete der Mechanik sich betätigte. Er sprach aus, daß die Planeten in der Hauptsache aus denselben Stoffen bestünden wie die Erde. Das stand im Gegensatz zu der Lehre des Aristoteles, nach welcher die Planeten aus einem feineren Baustoff bestehen sollten als die Erde, eine Anschauung, die selbst von Tycho Brahe geteilt wurde. Auch bezüglich der Verbrennung hatte Leonardo eine andere Ansicht als die, welche zu seiner Zeit gang und gebe war. Er sprach es aus, daß zum Verbrennungsprozeß Luft notwendig sei und daß Tiere in einer Luft, die die Verbrennung nicht unterhalten könne, nicht leben können.

Der Glaube an Aristoteles' Unfehlbarkeit begann zu wanken. Die Schriften des Aristoteles, die seit dem Beginn unsrer Zeitrechnung bis zur Hereindämmerung der neuen Zeit ganz allein die naturwissenschaftlichen Anschauungen beherrschten, wurden dermaßen angezweifelt, daß Petrus Ramus 1536 an die Kirchentüren in Paris den Satz heften konnte: „Alle Lehren des Aristoteles sind falsch", ein Ausspruch, der von den damaligen Theologen als so verbrecherisch wie eine Gottesverleugnung angesehen wurde. Baco von Verulam (1561—1626) sprach aus, daß der einzige fruchtbare Weg der wissenschaftlichen Forschung die auf den Versuch gegründete Beobachtung sei.

In dieser Zeit fing man an, genaue Versuche über Gase anzustellen. Der Holländer van Helmont (1577—1644) führte den Begriff: „Gas" ein. Bis dahin sind alle Gase als Luft betrachtet und auch Luft genannt worden. van Hel-

mont wies nach, daß das Gas, welches wir jetzt Kohlensäure nennen und das sich bei der Bier- und Weingärung entwickelt, bei der Behandlung von Kalkstein oder Pottasche mit Säuren entbunden wird und auch aus manchen Erdspalten aufsteigt, ganz anderer Natur ist als die Luft. Er bediente sich auch fleißig der Wage und gewann die Überzeugung, daß bei chemischen Vorgängen kein Verlust an Materie stattfindet. So war er in dieser Hinsicht der Vorläufer Lavoisiers. Er zeigte, daß die Annahme, Wasser könnte in Luft oder umgekehrt Luft in Wasser verwandelt werden, ein Irrtum war. Auch das sprach er aus, daß die Metalle in ihren chemischen Verbindungen wirklich vorhanden seien, obgleich die letzteren ganz andere Eigenschaften haben als die Metalle selbst.

Der Mann aber, der mehr als irgendein anderer den Anspruch hat, der Begründer der wissenschaftlichen Chemie genannt zu werden, ist Robert Boyle (1627—1691). Er nahm die Atomlehre des Demokritos wieder auf, die schon vor ihm einen warmen Verfechter in dem französischen Physiker Gassendi (1592—1655) gefunden hatte. Boyle betrachtete alle Atome als aus einer Art Urmaterie bestehend, erklärte aber, daß er trotz aller Spitzfindigkeiten der Peripatetiker (der Anhänger des Aristoteles) die aristotelische Lehre von den vier Elementen bezweifle. Boyle ging streng von der Erfahrung aus und bezeichnete nur denjenigen Bestandteil eines Körpers als Element, der nicht mehr in weitere Bestandteile zerlegt werden konnte. Selbstverständlich wäre es vorauszusetzen, daß es vielleicht späterhin gelingen werde, einige Stoffe zu zerlegen, die Boyle für Elemente ansah. Zweifellos seien weit mehr als vier Elemente vorhanden. Der Unterschied zwischen einem mechanischen Gemenge zweier Stoffe und einer chemischen Verbindung derselben miteinander bestehe darin, daß die bloß miteinander vermengten Stoffe ihre sämtlichen Eigenschaften beibehalten,

während sie in chemischer Verbindung dieselben verlieren, obwohl sie selbst in der Verbindung enthalten sein müssen, da sie doch aus ihr wieder abgeschieden werden können. Boyle hat eine große Reihe von Versuchen mit der von Guericke erfundenen Luftpumpe angestellt und hat dabei das nach ihm benannte Gesetz über die Verdichtung der Gase durch Druck entdeckt. Er fand bei seinen Versuchen, daß das Eis beim Schmelzen sich zusammenzieht, was mit der platonischen Auffassung der Elemente im Widerspruch steht. Er beobachtete auch, daß der Siedepunkt der Flüssigkeiten sinkt, wenn der über ihnen bestehende Luftdruck vermindert wird. Er zeigte, daß das Seewasser nicht bloß an der Oberfläche salzig ist, wie Aristoteles behauptete, sondern bis in die größten erreichbaren Tiefen. Trotz alledem konnte sich Boyle nicht ganz von allen Irrtümern seiner Zeit befreien. So behauptete er, daß das Feuer Gewicht habe, da die Metalle nach der Verbrennung (Oxydation) schwerer seien als vorher. Sein Hauptverdienst liegt darin, daß er alle willkürlichen „philosophischen" Konstruktionen von Begriffen und die darauf fußenden Schlüsse verwarf, „überzeugt, daß es keinen anderen Weg zur wahren Kenntnis gibt, als den der abgeänderten Versuche über die in der Natur vorkommenden Körper". Er befreite auch die Chemie von ihrer Abhängigkeit von der Medizin und machte sie so zu einer selbständigen Wissenschaft.

Zu jener Zeit lebte in England ein höchst beachtenswerter Mann, John Mayow (1645—1679), Arzt von Beruf. Er erkannte mit vollkommener Klarheit, daß in der Luft und auch im Salpeter etwas enthalten sein müßte, das bei der Verbrennung, bei der (damals Verkalkung genannten) Oxydation der Metalle, wie auch bei der Atmung zur Verwandlung des venösen Blutes in arterielles verbraucht werde. Infolge seines frühen Todes geriet seine 1674 darüber herausgegebene Schrift leider in Vergessenheit.

Zum Sturze der absonderlichen alchemistischen Lehren hat auch der Holländer Boerhave in Leyden (1668—1738) in hohem Maße beigetragen. Er ist der Verfasser des hervorragendsten Lehrbuchs der Chemie seiner Zeit, der „Elementa Chemiae“ (1732), das in mehrere Sprachen übersetzt worden ist. Er hat eine Anzahl resultatloser Versuche gemacht, aus Quecksilber andere Metalle darzustellen. Durch Wägung eines Metallstückes im kalten und im glühenden Zustande hat er festgestellt, daß die Wärme kein Gewicht besitzt. Dieser Versuch war von besonderer Wichtigkeit im Hinblick auf eine eigentümliche Theorie, die damals in Deutschland von Becher und besonders von Stahl (1660 bis 1734) aufgebracht wurde. Danach sollte die Verbrennung, d. h. die Verkalkung der Metalle, darin bestehen, daß ein hypothetischer Stoff, das Phlogiston, von dem brennenden Körper entweiche. Damals war es wohl bekannt, daß die Metalle bei der Verbrennung an Gewicht zunehmen. Sonderbarerweise ließ sich Stahl davon nicht abhalten zu erklären: Bei der Verkalkung entweicht Phlogiston, trotzdem vermehrt sich das Gewicht, und Lémery suchte das so zu erklären: Verbrennt ein Metall, so verliert es Phlogiston und nimmt dafür Wärme auf, die ein bedeutendes Gewicht besitzt. Dem wurde nun durch Boerhaves Versuch widersprochen. Da griff man zu einer abenteuerlichen Erklärung. Der Schwede Scheffer meinte, das Phlogiston habe ein negatives Gewicht, oder, wie der Franzose Guyton de Morveau sich's dachte, das Phlogiston sei leichter als die Luft und hebe das Metall (wie es ein Luftballon täte), weshalb es leichter erscheine. Das alles steht im Widerspruch zu Boerhaves Beobachtung, daß die damals bekannten Metalle spezifisch schwerer seien als ihre Oxyde, die Kalke.

Die Sache war tatsächlich unhaltbar und doch wurde die Phlogistontheorie als richtig angesehen von so großen Forschern, wie Priestley, Scheele, Bergman und

Cavendish, die ein großes Material für die Weiterentwicklung der Chemie herbeibrachten. Priestley (1733—1804) war ein besonders glücklicher Experimentator. Er entdeckte eine große Zahl von Gasen, nämlich Stickoxydul, Stickoxyd, Chlorwasserstoff, schweflige Säure, Fluorsilizium, Ammoniak, und das wichtigste von allen, den Sauerstoff. Er machte bei seinen Untersuchungen die hochbedeutende Beobachtung, daß die grünen Pflanzen im Sonnenlicht die Kohlensäure zerlegen und Sauerstoff ausscheiden, während der tierische Atmungsprozeß die entgegengesetzte Wirkung habe. Auch die gasanalytische Methode mit Hilfe des Eudiometers hat Priestley begründet.

Ungefähr gleichzeitig mit Priestley und unabhängig von ihm entdeckte Scheele den Sauerstoff, das Stickoxyd, das Ammoniak, den Zyanwasserstoff, den Chlorwasserstoff und das Chlor, außerdem aber noch eine außerordentliche Menge anderer Stoffe, wie das Mangan, den Baryt, den Fluorwasserstoff, das Molybdän, Wolfram, Bor und die Arsensäure, die der anorganischen Chemie angehören, von organischen Verbindungen noch die Milch-, Gerb-, Pyrogallus-, Oxal-, Zitronen-, Wein-, Äpfel-, Schleim- und Harnsäure, das Glyzerin und den Milchzucker. Als chemischer Entdecker vorher unbekannter Körper steht der Apotheker von Köping ohnegleichen da. Dabei hat er eine große Anzahl anderer wichtiger Untersuchungen ausgeführt. Er bewies unter anderem, daß der Rückstand, der bei der Verdampfung von destilliertem Wasser hinterblieb („Erde“ nach Plato), welches zwölf Tage lang in einem Glasgefäß gekocht worden war, von aus der Glasmasse des Gefäßes aufgelösten Stoffen bestand. Er lebte 1742—1786.

Cavendish (1731—1810) war als Physiker, Mathematiker, Astronom und Chemiker höchst bedeutend. Er hat außerdem zuerst das spezifische Gewicht der Erde mit großer Genauigkeit bestimmt. Er verbesserte Priestleys eudio-

metrische Methode und bewies mittels derselben, daß die Luft überall nahezu dieselbe Zusammensetzung hat. Der Stickstoff war bereits seit langem bekannt. — Daß er ein Element sei, hat Rutherford in Edinburgh 1772 nachgewiesen. — Cavendishs wichtigste Entdeckung war das Wasserstoffgas, und er zeigte, daß das Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht und darum kein Element ist. Er hat die Zusammensetzung der Salpetersäure festgestellt und auch die Ursache von der „Härte" des Wassers dargelegt.

Bergman (1735—1784) brachte die bis zu seiner Zeit gemachten Beobachtungen über das Vermögen der Stoffe, sich gegenseitig in den chemischen Verbindungen zu vertreten, in ein System, das er in seinen Affinitätstabellen darstellte. Er hat sich außerdem große Verdienste um die Analyse erworben. Anfänglich kannte man nur die qualitative Analyse (wenn man von der Anwendung der Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch Archimedes absieht), d. h. nur die auf die Auffindung und den Nachweis von Stoffen, aber nicht auf die Bestimmung ihrer Menge gerichtete. Man richtete sich hierbei hauptsächlich nach dem Geruch und dem Geschmack der Stoffe und es ist geradezu wunderbar, daß die Chemiker jener Zeit, z. B. Scheele, bei ihren Versuchen mit giftigen Stoffen ohne Schaden für ihre Gesundheit davongekommen sind. Auch die Anwendung von Pflanzenfarbstoffen zum Nachweis von Säuren und Alkalien ist alt. Nach und nach wurden spezifische Reagentien zum Nachweis bestimmter Stoffe aufgefunden und man wandte sich immer mehr den quantitativen Bestimmungen zu. Schon vor Boyles Zeit war damit begonnen worden. Boyle verbesserte die Methoden, die außer durch die Arbeiten verschiedener Holländer und besonders durch die des Preußen Marggraf und des Schweden Bergman erweitert und verbessert wurden. Es wurde eine große Anzahl von Verbindungen der zu bestimmenden Stoffe aufgesucht, aus deren

Gewicht man die gesuchte Menge des betreffenden Bestandteils berechnen konnte. Das konnte nur unter der offenbaren Voraussetzung geschehen, daß die Zusammensetzung dieser Verbindungen konstant ist. Cavendish stellte die Gasanalyse auf eine sichere Grundlage.

Auch eine große Anzahl neuer Stoffe wurden durch die Arbeiten der chemischen Forscher, namentlich von Scheele, aufgefunden. Außer den bereits genannten Grundstoffen seien angeführt der Phosphor durch den Deutschen Brand 1669, das Mangan von Gahn 1775, das Kobalt von dem Schweden Brandt 1733, das Nickel vom Schweden Cronstedt 1751 und das Platin vom Spanier d'Ulloa 1738.

Die Zeit war nun für eine Umwälzung der chemischen Anschauungen reif geworden, besonders infolge der Entdeckung des in der Luft vorhandenen Sauerstoffs, der gerade in den Vorgängen von hauptsächlicher Bedeutung ist, für deren Erklärung man das Verschwinden des Phlogistons voraussetzte. Es war Lavoisier (1743—1794), der die Lage klar erkannte und den man darum öfters den Vater der modernen Chemie genannt hat. Am 1. November 1772 hinterlegte er bei der französischen Akademie der Wissenschaften ein versiegeltes Schreiben. Am 5. Mai 1773 wurde es eröffnet. Darin heißt es: Wird ein Pfund Schwefel zu Schwefelsäure verbrannt, so wiegt diese weit mehr als ein Pfund. Dasselbe findet statt, wenn Phosphor zu Phosphorsäure verbrennt. Die Gewichtsvermehrung beruht auf der Aufnahme eines Bestandteiles der Luft. Lavoisier erklärte auch bewiesen zu haben, daß die wohlbekannte bei der Verkalkung der Metalle eintretende Gewichtszunahme auf der gleichen Ursache beruhe. Er zeigte, daß auch umgekehrt bei der Reduktion der Metalle aus ihren Kalken Luft weggeht. Er sagt: Ich habe Bleiglätte (Bleioxyd) im geschlossenen Gefäße reduziert und gefunden, daß in dem Augenblick, in dem

der Kalk in das Metall übergeht, er eine beträchtliche Menge Luft — tausendmal im Volumen so viel als die Glätte — abgibt. Inzwischen hatte Priestley seine Entdeckung des Sauerstoffs publiziert und dessen Vermögen, die Verbrennung zu unterhalten, hervorgehoben, und da erkannte es Lavoisier klar, daß der betreffende Luftbestandteil dasselbe war, und er nannte ihn „Oxygène" (Säurebildner). Vorher hieß derselbe „brennbare Luft". Weitere genaue Oxydations- und Reduktionsversuche mit Metallen in geschlossenen Gefäßen erbrachten den Beweis, daß eine Veränderung des Gesamtgewichts dabei nicht eintritt. Daraus schloß er: „Aus Nichts kann nichts entstehen, bei jedem Vorgang ist die Menge der Substanz am Schlusse dieselbe, die sie zuvor gewesen ist. Der Stoff kann nur umgewandelt werden oder neue Formen annehmen." Das sind nahezu dieselben Worte, die Empedokles 23 Jahrhunderte vorher ausgesprochen hat. Aber es ist ein himmelweiter Unterschied zwischen der philosophischen Hypothese und der auf den Versuch gegründeten Theorie.

Es sei hier noch erwähnt, daß Lavoisier nicht ohne Vorgänger war. Von diesen sei zunächst Leonardo da Vinci genannt. Dieser Mann, der in allen zu seiner Zeit geübten Künsten und Wissenschaften große Werke vollbracht hat, hat sich auch über die Natur der Verbrennung geäußert. Nach ihm wird bei der Verbrennung Luft verbraucht und in Luft, in der ein Gegenstand verbrannt worden ist und in der eine weitere Verbrennung nicht mehr möglich ist, können Tiere nicht leben. Man kann daher sagen, daß Leonardo schon die Zusammensetzung der Luft aus zweierlei Bestandteilen, deren einen wir jetzt Sauerstoff nennen, entdeckt hat. Deutlicher als alle anderen Vorgänger Lavoisiers spricht sich der englische Arzt Mayow aus, der durch einen frühen Tod verhindert worden ist, seine 1674 veröffentlichte Theorie durchzuführen.

Er hatte gefunden, daß der Salpeter aus einem Alkali und einer Säure bestehe und da der Salpeter gleich der Luft die Verbrennung zu unterhalten vermag, das Alkali aber das nicht könne, so schloß er, daß die Säure oder ein Teil derselben aus der Luft stammen müsse. Diesen, jetzt Sauerstoff genannten Anteil, nannte Mayow Feuerluft. Antimon nimmt bei der Kalzination an Gewicht zu. Es ist schwer zu verstehen, daß diese Zunahme auf andere Weise geschehen kann als dadurch, daß das Antimon Feuerluft aus der Luft aufnimmt. Man könnte doch nicht behaupten, daß diese Gewichtszunahme dadurch herbeigeführt werde, daß das Antimon „Schwefel" verliert. Die Feuerluft ist für die Atmung der Tiere notwendig. Durch die Atmung wird das Volumen der Luft vermindert. Das in die Lunge gelangende Blut ist dunkel, aber das aus ihr austretende hellrot, weil die Feuerluft es chemisch verändert. Steht dunkles, venöses Blut an der Luft, so wird es an der Oberfläche hellrot farbig, während die tieferen Schichten, zu denen die Luft keinen Zutritt hat, dunkelrot bleiben. „Die Blutwärme betrachte ich", sagt Mayow weiter, „als durch die Einwirkung der Feuerluftteilchen auf die brennbaren Blutbestandteile erzeugt. Setzt man gewisse Mineralien, z. B. Markasit, der feuchten Luft aus, so werden sie in kurzer Zeit durch die Einwirkung der Feuerluftteilchen warm. Wieviel größer muß da nicht die im Blut erzeugte Wärme sein, da so viele brennbare Stoffe in ihm enthalten sind und (in der Lunge) innig mit ihm vermengt werden."

Es mag noch bemerkt werden, daß Lavoisier Priestleys Versuche über den Sauerstoff gesehen hat und durchaus nicht als der Entdecker des Sauerstoffs bezeichnet werden darf, wie es oft geschieht.

Einen recht merkwürdigen Ausspruch hat Klaproth in einer chinesischen Handschrift aus dem achten Jahrhundert gefunden. Darin sagt der Verfasser: Die Luft be-

steht aus zwei Bestandteilen, Yin und Yang. Yin kann ihr mit Hilfe verschiedener Metalle, Schwefel oder Kohle entzogen werden. — Das entspräche also dem Sauerstoff. — Es könne auch aus gewissen Mineralstoffen — Klaproth vermutet, der angegebene Namen bedeute Salpeter — gewonnen werden.

Die Byzantiner kannten sicherlich im siebenten, die Chinesen im zehnten Jahrhundert das Schießpulver, worin Salpeter enthalten ist. Von China verbreitete sich der Gebrauch des Pulvers nach Persien und nach Arabien, wo der Salpeter chinesisches Salz oder chinesischer Schnee genannt wurde. Von den Arabern lernten wahrscheinlich die Europäer die Kunst des Pulvermachens.

Die großen Chemiker am Ende des achtzehnten Jahrhunderts haben merkwürdigerweise die einfache Wahrheit der Lavoisierschen Lehre nicht erkannt. Sie staken so tief in den alten, unbegreiflichen phlogistischen Anschauungen, daß sie sie natürlicher fanden. Scheele, Priestley und Cavendish suchten die alte Theorie zu verteidigen, und noch 1796 heißt es in der Vorrede zu einer neuen Auflage der von Bergman herausgegebenen „Chemischen Vorlesungen" von Scheffer, die neue Theorie sei noch sehr zweifelhaft und es ließe sich vieles gegen sie einwenden. Priestley war bis zu seinem Tode Anhänger der Phlogistontheorie geblieben.

Einige Zeit darauf trat eine wichtige Umwälzung in der chemischen Wissenschaft ein, durch die die alte Anschauung von den Atomen als den kleinsten Teilchen der Materie einen tatsächlichen quantitativen Inhalt bekam, während sie früher nur eine Umschreibung des Satzes von der Unzerstörbarkeit der Materie war.

Torbern Bergman machte die Beobachtung, daß das Metall eines in Wasser gelösten Metallsalzes durch ein anderes Metall ersetzt werden kann, ohne daß die Lösung

ihre ursprüngliche saure oder alkalische Beschaffenheit verliert und ohne daß ein Gas entweicht. Dieser Vorgang läßt sich durch ein Beispiel aus der Technik erläutern. Bringt man in eine wässerige Lösung vom blauen Kupfervitriol (Kupfersulfat) Eisenstücke, so scheidet sich das Kupfer aus und das Eisen geht an dessen Stelle in Lösung als Eisenvitriol (Ferrosulfat). Dabei fallen immer für je 56 Gewichtsteile Eisen, die sich lösen, 63,4 Gewichtsteile Kupfer metallisch aus. Man sagt daher, diese Gewichtsmengen Eisen und Kupfer sind gleichwertig — äquivalent. Bergman erklärte dies als Anhänger der Phlogistontheorie damit, daß die 63,4 Teile Kupfer soviel Phlogiston enthalten, wie die 56 Teile Eisen. Nach Lavoisier hätte man sagen müssen: Diese Mengen Kupfer und Eisen verbinden sich, eine jede mit der gleichen Menge Sauerstoff. Aber weder Bergman noch Lavoisier vermochten Klarheit in diesem Punkte zu gewinnen. Das gelang zuerst J. Benjamin Richter (1762—1807), der die Mengen bestimmte, die von verschiedenen Säuren nötig sind, um ein und dieselbe Menge eines Alkalis zu neutralisieren. Solche Bestimmungen werden mit Hilfe gewisser pflanzlicher Substanzen, wie z. B. Lakmus ausgeführt, die den Eintritt der Neutralität erkennen lassen. Man kann so die zur Neutralisation ein und derselben Menge eines Alkalis erforderlichen Mengen zweier verschiedener Säuren bestimmen, also die Säuremengen, die einander äquivalent sind, als auch die Menge einer Säure feststellen, die eine gegebene Menge Alkali neutralisiert. Richter nannte dieses Verfahren sowie die theoretische Zusammenfassung und Deutung der Ergebnisse die Stöchiometrie.

Indessen waren es noch nicht diese Erkenntnisse, sondern es war der Einblick in die Verbindungsverhältnisse der Gase, worauf sich die neue Atomlehre aufbaute. Hierauf gründete John Dalton (1766—1844) seine Atomlehre. Dalton beschäftigte sich ursprünglich mit Meteorologie

und stellte aus diesem Anlaß Versuche über die physikalischen Eigenschaften der Gase an. Dabei entdeckte er unter anderem, daß die Gase mit steigender Temperatur sich ausdehnten, und zwar alle in fast genau gleichem Maße. Nach ihm fand der Franzose Gay-Lussac nach eingehenden Versuchen dasselbe Gesetz. Wird ein Gas bei gleichbleibendem Drucke um 1° erwärmt, so vergrößert sich sein Volumen um ein Zweihundertdreiundsiebzigstel — $^1/_{273}$ —. Diese Zahl ist nicht für alle Gase vollkommen gleich, doch kann man im allgemeinen sagen, daß die Abweichungen von derselben um so geringer werden, je verdünnter das Gas ist, d. h. je geringer sein Druck ist.

Was aber Dalton in seiner Auffassung leitete, war die Entdeckung, daß in zwei verschiedenen, aber aus denselben Stoffen bestehenden Gasen, wie z. B. im Sumpfgas und in dem Äthylen, die beide aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind, die in beiden Gasen an gleiche Mengen des einen Bestandteils gebundenen Mengen des anderen Bestandteils in einem einfachen Verhältnis zueinander stehen — also bei an unter sich gleiche Mengen Kohlenstoff, wie im vorliegenden Falle, gebundenen Wasserstoff, wie 2 : 1. In 8 g Sumpfgas sind 2 g Wasserstoff enthalten, also auf je 6 g Kohlenstoff 2 g Wasserstoff. In 7 g Äthylen ist 1 g Wasserstoff mit 6 g Kohlenstoff verbunden. Das könnte man einfach so ausdrücken, daß man sagte, die beiden Kohlenwasserstoffe — so werden die Körper genannt, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen — sind aus Kohlenstoffteilchen und Wasserstoffteilchen aufgebaut, von denen die ersteren sechsmal so schwer sind als die letzteren. Diese Teilchen entsprechen den Atomen des Demokritos. Eine Partikel Äthylen wurde als aus einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Wasserstoff bestehend betrachtet, während die Partikeln des Sumpfgases als aus einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff zusammengesetzt

angenommen wurden. Dalton bezeichnete auch diese kleinsten Teilchen Äthylen und Sumpfgas als Atome, während nunmehr solche zusammengesetzte Partikeln Moleküle genannt wurden.

Selbtsverständlich hätte dieser einzelne Fall Dalton von der Berechtigung seiner Auffassung nicht überzeugen können. Aber ein vollkommen gleicher Fall lag bei den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff vor, indem in der einen, dem Kohlenoxyd, auf je 6 g Kohlenstoff 8 g Sauerstoff kommen, bei der andern, der Kohlensäure, auf ebenfalls 6 g Kohlenstoff 16 g Sauerstoff. Im Wasser kommt auf 8 g Sauerstoff 1 g Wasserstoff. Alle diese Fälle lassen sich unter der Annahme vereinigen, daß man das Gewicht des Wasserstoffatoms gleich 1 setzt, worauf dann das Gewicht des Kohlenstoffatoms sich gleich 6 und dasjenige des Sauerstoffs gleich 8 ergibt.

Aus der Zusammensetzung des Ammoniakgases, das man als aus 5 Teilen Stickstoff und 1 Teil Wasserstoff bestehend fand, schloß Dalton, daß das Atomgewicht des ersteren gleich 5 sei.

Besonders interessante Verhältnisse fand Dalton bei den Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff. Ein Molekül Stickoxydul ergab sich als eine Verbindung von 2 Atomen Stickstoff mit 1 Atom Sauerstoff, während ein Molekül Stickoxyd als aus 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehend gefunden wurde. Ein Atom salpetrige Säure erwies sich als aus 2 Atomen Stickstoff und 3 Atomen Sauerstoff bestehend. Ferner glaubte Dalton auch gefunden zu haben, daß das Molekül der Salpetersäure aus 1 Atom Stickstoff und 2 Atomen Sauerstoff bestände, und eine andere Stickstoffverbindung sollte aus 1 Atom Stickstoff und 3 Atomen Sauerstoff bestehen. Die beiden letzten Angaben konnten nicht bestätigt werden, sie beruhten jedenfalls auf einem Irrtum in der Analyse. Es ist nun festgestellt worden, daß die

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs folgende Reihe bilden: 2 Atome Stickstoff mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Atomen Sauerstoff.

Der hier dargelegte Daltonsche Satz heißt: das Gesetz der multiplen Proportionen.

Dalton beschränkte sich nicht darauf, die relativen Gewichte solcher Stoffe zu bestimmen, die gasförmige Verbindungen bilden, sondern dehnte seine Untersuchungen auch auf andere Körper aus, wie Zucker, Ammoniumnitrat, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron, Kali, Verbindungen des Eisens und anderer Metalle, deren Verbindungsgewichte er ermittelte.

Daltons Bestimmungen sind nicht besonders genau, und er hat auch sicherlich seine Zahlen auf Grund seiner Theorie korrigiert — ein arger Fehler ohne Zweifel —, aber es ist ihm doch geglückt, seiner Zeit klar zu legen, daß seine Verbindungsgewichte, oder, wie wir jetzt sagen, Atomgewichte, von grundlegender Bedeutung für die Chemie sind, und eine ganze Anzahl von Männern dieser Wissenschaft anzuregen, sich mit der genauen Bestimmung derselben zu befassen. Unter diesen war der unvergleichlich hervorragendste der Stockholmer Berzelius (1779 bis 1848), der es sich, allen seinen großen Arbeiten voran, zur Aufgabe machte, die Atomgewichte mit der größtmöglichen Genauigkeit festzustellen. Er machte Epoche in der Geschichte der Chemie und herrschte wie keiner vor ihm oder auch lange keiner nach ihm als Erster in seiner Wissenschaft. Durch seine Arbeiten ward der Beweis erbracht, daß die Anschauungen Daltons von grundlegender Bedeutung sind.

Wie schon angedeutet, ist die oberste Bedingung für die Auffassung eines Körpers als chemische Verbindung die, daß er eine bestimmte und stets gleiche Zusammensetzung habe. Diese Bedingung folgt aus Daltons Theorie. Sie

wurde von dem bedeutenden französischen Chemiker Berthollet bestritten, von seinem in Spanien wirkenden Landsmann Proust jedoch verteidigt, wobei der letztere obsiegte. Dadurch gewann die Atomtheorie eine kräftige Stütze.

Eine Entdeckung von grundlegender Bedeutung für die Entwicklung der Chemie wurde 1805 von Gay-Lussac gemacht. Er fand, daß bei der chemischen Verbindung zweier Gase sowohl die Volumina der sich verbindenden beiden Gase, als auch das Volumen der entstehenden Verbindung, sofern dieselbe im Gaszustand ist, in einem einfachen Verhältnis zu einander stehen. Dalton soll diese Regelmäßigkeit schon früher erkannt haben, hat aber ihre Bedeutung jedenfalls übersehen. Da das Volumen eines Gases von der Temperatur und dem Drucke abhängt, so ist es selbstverständlich, daß die Volumina der in Betracht kommenden Gase bei demselben Druck und derselben Temperatur gemessen werden. Als Beispiel mag angeführt werden, daß 3 Vol. Wasserstoffgas sich mit 1 Vol. Stickgas zu 2 Vol. Ammoniakgas verbinden. 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff geben nach ihrer Vereinigung 2 Vol. Wasserdampf usw.

Gay-Lussac erkannte die Bedeutung seiner Entdeckung, und Berzelius erfaßte sie in noch höherem Maße. Er folgerte, daß gleiche Volume der Gase die gleiche Menge von Atomen enthalten. Wenn sich also 2 Volumen Wasserstoffgas mit 1 Volumen Sauerstoffgas verbinden, so muß das Wassermolekül aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehen, und nicht, wie Dalton der Einfachheit wegen annahm, aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff. Ebenso müßte das Ammoniakmolekül aus 1 Atom Stickstoff und 3 Atomen Wasserstoff zusammengesetzt sein. — Berzelius nannte noch die kleinsten Teilchen der zusammengesetzten Körper Atome, die Än-

derung der Bezeichnung wurde später durch Avogadro eingeführt, wie wir weiterhin sehen werden.

Dalton widersprach jedoch Gay-Lussac auf das energischste. Sehr beleuchtend für dieses eigentümliche Verhalten ist der Auszug aus einem Briefe von Berzelius an Dalton aus dem Jahre 1812: „Sie haben vollkommen recht, wenn Sie sagen, daß die Lehre von den multiplen Proportionen ohne die Atomtheorie ein Mysterium bleiben würde. So weit ich sehe, tragen alle bis jetzt gewonnenen Resultate zur Bekräftigung dieser Lehre bei. Ich glaube gleichwohl, daß diese Theorie in der Form, die Sie ihr gegeben haben, manches enthält, was geändert werden müßte. So z. B. der Teil, der Sie zum Widerspruch gegen Gay-Lussacs Versuche über die Volumina der Gasmengen, die miteinander in chemische Verbindung treten, veranlaßt. Ich möchte viel eher glauben, daß diese Versuche der schönste Beweis für die Wahrscheinlichkeit der Atomtheorie sind."

Inzwischen war man auf eine Schwierigkeit gestoßen. Man fand, daß ein Volumen Wasserstoffgas in Verbindung mit einem Volumen Chlorgas zwei Volumen Chlorwasserstoff gibt. Nach Berzelius hätten sich hierbei aus einem Atom Chlor und einem Atom Wasserstoff zwei Atome Chlorwasserstoff gebildet. Das ist aber doch unmöglich. Aus einem Atom Chlor und einem Atom Wasserstoff kann danach doch nur ein Atom Chlorwasserstoff entstehen. Aus dieser Schwierigkeit zeigte der Italiener Avogadro im Jahre 1811 den Ausweg. Er nahm an: ein Volumen Chlorgas enthält ein Molekül Chlor, ebenso ein Volumen Wasserstoffgas ein Molekül Wasserstoff; das Molekül eines jeden dieser beiden bestehe aber aus zwei Atomen. Vereinigen sich also Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff, so treten zwei Atome Chlor mit zwei Atomen Wasserstoff in Verbindung und bilden zwei Moleküle Chlorwasserstoff. So ist es auch, wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff

zu Wasser verbinden. Hier treten zwei Vol., also zwei Moleküle, deren jedes aus zwei Atomen besteht, also vier Atome Wasserstoff mit einem Vol., also einem Molekül, folglich zwei Atomen Sauerstoff zu zwei Molekülen Wasser zusammen. Es ergab sich, daß die meisten der untersuchten gasförmigen Elemente, wie, außer den genannten, auch Stickstoff, Brom, Jod, aus aus zwei Atomen gebildeten Molekülen bestehen. Die Moleküle der beiden letztgenannten zerfallen bei hoher Temperatur in einfache Atome. Die Moleküle des Quecksilbers, Zinks, Kadmiums und der Alkalimetalle scheinen aus einfachen Atomen zu bestehen, ebenso wie die von Ramsay in der Luft entdeckten Edelgase: Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon. Einige Elemente, wie Phosphor und Arsen, haben vier Atome im Molekül. Noch mehr zusammengesetzt sind die Moleküle des Schwefels. Es ist wahrscheinlich, daß die Moleküle sämtlicher Elemente bei hoher Temperatur in einfache Atome zerfallen.

So einfach und ansprechend auch Avogadros Hypothese ist, so erfuhr sie doch lebhaften Widerspruch und konnte sich erst im Jahre 1857 durchsetzen, als es Avogadros Landsmann Cannizzaro auf Grund des im Laufe der Zeit angewachsenen Materials der organischen Chemie gelang, sie durchzuführen. Seitdem ist Avogadros Hypothese einer der wichtigsten Grundsteine der Chemie geblieben. Sie wird angewandt zur Bestimmung des Molekulargewichts gasförmiger Stoffe. Die von Avogadro eingeführte Unterscheidung von Molekül und Atom wird ohne Zweifel bestehen bleiben.

Die Alchemisten haben eine Zeichenschrift gehabt. Sie haben sich ihrer sicherlich bedient, um ihren Schriften einen mystischen Anstrich zu geben. Die Metalle, von denen in alten Zeiten nur sieben bekannt waren, entsprachen den sieben Wandersternen und erhielten deren Zeichen. Die weiteren nach und nach entdeckten Metalle erhielten neue Zeichen;

das zuerst unter ihnen entdeckte, das Antimon, bekam das astrologische Zeichen der Erde. Die Zeichen für die Elemente und Prinzipien waren alt. Hier seien einige der wichtigsten angeführt.

☉ Gold (Sonne);	☽ Silber (Mond);	☿ Quecksilber (Merkur);
♄ Blei (Saturn);	♀ Kupfer (Venus);	♂ Eisen (Mars);
♃ Zinn (Jupiter);	♁ Antimon (Erde);	♁ Zink;
☽☉ Platin;	○-○ Arsen;	○ Nickel;
♉ Wismut;	△ Feuer;	⊖ Salz;
▽ Wasser;	♋ Metall;	◐ Salpeter;
☽◐ Silbernitrat;	○•○ weißer Arsenik (arsenige Säure).	

Diese Zeichen haben keine quantitative Bedeutung. Sie sollen nur die Anwesenheit des betreffenden Stoffes andeuten. Sie geben einen recht interessanten Einblick in die alchemistische Vorstellungsweise. So ist z. B. das Zeichen für Wasser das umgekehrte Zeichen für Feuer. Diese beiden Elemente sind vollkommene Gegensätze, denn das Wasser wird durch Kälte und Feuchtigkeit gekennzeichnet, das Feuer hingegen durch Wärme und Trockenheit. Im Zeichen für Platin sind Gold- und Silberzeichen vereinigt, was bedeuten soll, daß das Platin ein Zwischending zwischen diesen beiden ist. Aber nicht nur für Stoffe hatten die Alchimisten Zeichen, sondern auch für allerhand Geräte, wie Retorte, Vorlage, Tiegel und für Arbeitsweisen, wie Sublimieren, Destillieren, Kalzinieren, Fällen, Lösen usw., für Tag, Nacht, Morgen, Stunde usw.

Bei der Formulierung seiner Theorie bediente sich Dalton neuer Zeichen, die die vom Atomgewicht angegebene Menge bedeuteten. Sie bestanden aus Kreisen mit irgendeinem Zeichen innerhalb derselben. So bedeutete ⊙ 1 Gewichtsteil Wasserstoff (das alchimistische Zeichen für Gold). ○ war Sauerstoff, 8 Gewichtsteile (Dalton nahm fälschlich 7 an), ◶ 6 Gewichtsteile Kohlenstoff (bei Dalton

fälschlich 5), ⓝ ist 5 Gewichtsteile Stickstoff. Ein Kreis mit drei Radien inwendig bedeutet 9 Gewichtsteile Phosphor, ein kleiner Kreis in einem größern 23 Gewichtsteile Kalk usw. In die Zeichen für Metalle hat er Buchstaben eingesetzt, was einen Übergang zu Berzelius' Zeichen bildete. So stand I für Eisen (englisch iron) = 28, Z = 56 Zink, C = 56 Kupfer, L = 95 Blei (lead), S = 100 Silber, P = 100 Platin, G = 140 Gold.

Die angeführten Zahlen haben ein besonderes Interesse. Vergleicht man sie mit den unten angegebenen, die das Ergebnis der neuesten Forschungen sind, so erkennt man, wie fehlerhaft Daltons Bestimmungen gewesen sind.

Berzelius ersetzte die Daltonschen Zeichen durch die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der Elemente. Weil das Alphabet für die vielen Elemente nicht ausreichte, fügte er bei manchen Elementen zu dem Anfangsbuchstaben noch einen charakteristischen Buchstaben aus dem Namen hinzu. In letzter Zeit sind die Atomgewichte unter die Überwachung einer internationalen Kommission gestellt worden. Hier unten sind die von dieser Kommission für 1919 festgesetzten Werte angegeben, daneben stehen in Klammer die von Berzelius angenommenen Zahlen. Es sind nur die gewöhnlichsten Elemente aufgeführt:

Element	Zeichen	Atomgewicht		Element	Zeichen	Atomgewicht	
Aluminium	Al	27,1	(27,5)	Fluor	F	19,0	(18,1)
Antimon	Sb	120,2	(129)	Gold	Au	197,2	(199)
Argon	A	39,88		Helium	He	4,0	
Arsen	As	74,96	(75,0)	Kadmium	Cd	112,40	
Barium	Ba	137,37		Kalzium	Ca	40,07	(41,0)
Blei	Pb	207,20	(207)	Kalium	K	39,10	(39,0)
Bor	B	11,0	(10,9)	Kobalt	Co	58,97	(59,0)
Chlor	Cl	35,46	(35,4)	Kohlenstoff	C	12,0	(12,2)
Chrom	Cr	52,0	(56,3)	Kupfer	Cu	65,57	(63,3)
Eisen	Fe	55,84	(54,2)	Litium	Li	6,94	

Element	Zeichen	Atomgewicht		Element	Zeichen	Atomgewicht	
Magnesium	Mg	24,32	(25,3)	Selen	Se	79,2	
Mangan	Mn	54,93	(56,0)	Silber	Ag	107,88	(108,1)
Natrium	Na	23,0	(23,3)	Silizium	Si	28,3	(29,6)
Nickel	Ni	58,68	(59,2)	Stickstoff	N	14,01	(14,2)
Platin	Pt	195,2	(193,7)	Uran	U	238,2	
Phosphor	P	31,04	(31,4)	Wasserstoff	H	1,008	(1,0)
Quecksilber	Hg	200,6	(202,6)	Wismut	Bi	208,0	
Radium	Ra	226,0		Wolfram	W	184,0	
Sauerstoff	O	16,0	(16,0)	Zink	Zn	65,4	(64,5)
Schwefel	S	32,06	(32,2)	Zinn	Sn	118,7	(177,7)

Die meisten Elemente sind nur sehr spärlich vorhanden. F. W. Clarke hat in seinen „Daten der Geochemie“ eine Zusammenstellung der häufigsten Elemente in den uns zugänglichen Teilen der Erde, nämlich im Luftmeer, im Weltmeer und in der sogenannten Lithosphäre, d. h. der festen Erdrinde bis zu einer Tiefe von 10 englischen Meilen, gemacht. Von der gesamten in diesen drei Sphären vorhandenen Masse kommen in eine jede dieser drei genannten, in obiger Reihenfolge 0,03, 6,97 und 93 v. H. Von den folgenden chemischen Elementen kommen in diesen verhältnismäßig gut bekannten Teilen der Erde in Prozenten vor:

Sauerstoff	50,02	Natrium	2,36	Chlor	0,23	Barium	0,08
Silizium	25,80	Kalium	2,28	Kohlenstoff	0,18	Mangan	0,08
Aluminium	7,30	Magnesium	2,08	Phosphor	0,11	Stickstoff	0,03
Eisen	4,18	Wasserstoff	0,95	Schwefel	0,11	Strontium	0,02
Kalzium	3,22	Titan	0,43	Fluor	0,10	übr. Elem.	0,47

Die überragende Bedeutung des Sauerstoffs und des Siliziums tritt hier zutage. In ihrer Vereinigung bilden diese beiden Elemente die Kieselsäure, die die Muttersubstanz der Silikate ist, und diese wieder bilden die Hauptmasse der Lithosphäre, welche 59,8 v. H. Kieselsäure enthält. Auch Aluminium befindet sich in großen Mengen in den Silikaten der Erdrinde und steht deshalb mit an vorderster Stelle der obigen Tabelle, was auch für die nächstfolgenden Metalle gilt. Unter diesen würde ohne Zweifel das Eisen weit mehr

hervortreten, wenn man dessen Menge für die ganze Erde berechnen könnte. Die mittlere Dichte der Erde: 5,52, ist ungefähr doppelt so groß als die mittlere Dichte der Lithosphäre. Darum ist es höchstwahrscheinlich, daß das Innere der Erde aus Stoffen besteht, die ein spez. Gewicht zwischen 7 und 8 besitzen. Dies entspricht den Dichten einiger der gewöhnlichsten Metalle. Eisen, das am häufigsten vorkommende, hat ein spez. Gewicht von 7,9, und es ist daher glaubhaft, daß, wie Chladni schon 1794 auf Grund erdmagnetischer Erscheinungen angenommen hat, Eisen in großer Menge im Innern der Erde vorhanden ist. Auch aus der außerordentlich großen Rolle, die das Eisen in der Natur spielt, wie in den Meteoriten und in der Sonne, nach dem Sonnenspektrum zu urteilen, ist diese Annahme höchst wahrscheinlich. Die hohe Zahl für Wasserstoff erklärt sich daraus, daß seine Menge 11 v. H. der Gewässer der Erde ausmacht. Die Lithosphäre enthält nur 0,22 v. H. davon. Ein ähnliches Verhältnis zeigt sich beim Stickstoff, der, so groß seine Bedeutung für das Leben auch ist, nicht einmal in der Tabelle aufgeführt worden wäre, wenn er nicht die Hauptmasse der Luft ausmachte. Ebenso auffallend ist die geringe Menge Kohlenstoff, der hauptsächlich als Karbonat, meistenteils als Kalziumkarbonat vorkommt. Phosphor und Schwefel, die sowohl in der organischen wie auch in der anorganischen Welt eine so wichtige Rolle spielen, machen bloß je 0,11 v. H. aus, wenig mehr als das Fluor. Ein so wichtiger Stoff wie das Kupfer, das wir als etwas ganz Gewöhnliches ansehen, fehlt in der Tabelle; seine Menge macht etwa 0,01 v. H. aus, die des Nickels 0,02 v. H.

Da der Sauerstoff sich mit den verschiedenartigsten Elementen zu verbinden vermag, so liegt es nahe, sein Gewicht als Vergleichsgröße bei der Bestimmung der Atomgewichte der übrigen Elemente zu benutzen. Man hat jedoch aus verschiedenen Gründen in Übereinstimmung mit

Dalton das leichteste aller bekannten Elemente, den Wasserstoff, als Einheit für die Atomgewichte gewählt. Das Atomgewicht des Sauerstoffs wird dadurch 16. Nach neuern, sehr genauen Bestimmungen hat es sich ergeben, daß das Atomgewicht des Wasserstoffs 1.008 zu setzen ist, wenn das des Sauerstoffs gleich 16 angenommen wird.

Wegen ihrer großen wissenschaftlichen und praktischen Bedeutung sind in den letzten Jahrzehnten die Atomgewichtsbestimmungen mit großem Eifer und größter Genauigkeit betrieben worden. Unter denen, die sich auf diesem Gebiete die größten Verdienste erworben haben, stehen in erster Reihe der Amerikaner Th. W. Richards und der Schweizer Ph. A. Guye.

Die chemische Zeichenschrift ist ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel bei der Darstellung der Ergebnisse der chemischen Forschung durch Formeln, die die Gewichtsverhältnisse der aufeinander wirkenden Körper angeben. Wollen wir z. B. Salzsäure bereiten, so tun wir das so, daß wir Kochsalz (Chlornatrium) mit Schwefelsäure übergießen und die bei der Destillation dieser Mischung übergehenden Dämpfe in Wasser leiten, das sie absorbiert. Der Vorgang vollzieht sich nach der Formel

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

Chlornatrium + Schwefelsäure = Natriumsulfat + Chlorwasserstoff

$2\,NaCl$ sind $2\,(23 + 35{,}46) = 116{,}92$ g Kochsalz, H_2SO_4 ist $2 \times 1{,}01 + 32{,}06 + 4 \times 16 = 98{,}08$ g Schwefelsäure. Daraus entstehen $2 \times 23 + 32{,}06 + 4 \times 16 = 142{,}06$ g Natriumsulfat und $2\,(1{,}01 + 35{,}46) = 72{,}94$ g Chlorwasserstoff, d. h. in wäßriger Lösung Salzsäure.

In den chemischen Formeln werden das Ausgangsmaterial links und die sich bildenden Produkte rechts vom Gleichheitszeichen geschrieben. In obigem Beispiel kann der Prozeß ganz zu Ende getrieben werden, indem man die Mischung solange erhitzt, bis sämtlicher Chlorwasserstoff

ausgetrieben ist. Ist jedoch Wasser in nicht zu geringer Menge in der Mischung vorhanden, so lösen sich alle Bestandteile derselben auf und man erhält, falls man nicht erhitzt, eine Mischung der angewandten und der neu gebildeten Stoffe. In solchem Falle ist festgestellt worden, daß der Prozeß nur bis zu zwei Drittel der vollen Umsetzung erfolgt und man drückt dies so aus, daß man sagt: es ist ein chemisches Gleichgewicht zwischen den vier möglichen Stoffen eingetreten. Um dies in der Formel anzuzeigen, setzt man nach van 't Hoffs Vorschlag in die Formel anstatt des Gleichheitszeichens zwei einander entgegengerichtete Pfeile $\rightleftarrows$. Um einen einseitigen Verlauf des Vorgangs anzudeuten, wird an Stelle des Gleichheitszeichens oft ein Pfeil $\rightarrow$ gesetzt, welcher durch seine Richtung den Verlauf des Prozesses angibt.

Man kann in letzterem Beispiel den Chlorwasserstoff und das Wasser durch Erwärmen gänzlich verjagen und so den Prozeß zu Ende führen. Man kann selbstverständlich die Erwärmung abbrechen wenn man will, und so den Prozeß in jedem beliebigen Zustand stehen bleiben lassen. Das ist deshalb möglich, weil das eine Produkt, der Chlorwasserstoff, flüchtig ist. Mengt man dem Kochsalz die richtige Menge Schwefelsäure bei, so kann die Umsetzung auch ohne Destillation so vollständig als man wünscht verlaufen. Ist ein bei einer chemischen Umsetzung sich bildendes Produkt in der dabei angewandten Flüssigkeit unlöslich, so scheidet es sich aus und der Verlauf wird dann fast gänzlich vollständig. Die vollständige Umsetzung beruht darauf, daß eins der sich dabei bildenden Produkte flüchtig oder in der angewandten Flüssigkeit unlöslich ist und dadurch der weitern Einwirkung der anderen gegenwärtigen Körper entzogen wird. Dies festgestellt und aufgeklärt zu haben, ist das große Verdienst Berthollets (1748—1822).

3. Kapitel.

Feuer, Oxydation und Reduktion.

Der Aufstieg der Menschheit zur wahren Kultur beruht auf ihrer Fähigkeit, die Naturkräfte sich dienstbar zu machen. Besonders die Anwendung des Feuers ist von außerordentlicher Bedeutung. Das ist schon in der Sage von Prometheus ausgedrückt, der das Feuer bei den Göttern raubte und der Wohltäter der Menschheit wurde. Auch eine nordische Sage zeigt von einer gleichen Würdigung des Feuers. Sie erzählt, daß der aus den Funken der Riesenmühlsteine geborene wunderschöne Feuergott Heimdall als lichtlockiger Jüngling zu den Menschen gekommen ist, um ihnen den Segen zu bringen.

Man behauptet, daß verschiedene Naturvölker auf Neu-Guinea und in Westafrika noch vor kurzer Zeit nicht anders Feuer zu machen verstanden, als daß sie an schon brennender Flamme weiter zündeten. Sie schätzen das Feuer wohl und erhalten es sorgfältig für weiteren Bedarf. Wahrscheinlich ist das erste Feuer vom Blitz entzündet worden. Tatsächlich können doch selbst wenig entwickelte Naturvölker Feuer anzünden. Bei einem großen Teile derselben wird Feuer hervorgebracht, indem zwei Hölzer aneinander gerieben werden. Gewöhnlich wird ein zylindrischer hölzerner Pflock rasch in einem Loche eines andern Holzstücks gedreht und rings um das Loch leicht brennbares Zeug, trockenes Laub oder Reisig, gelegt, das sich bei hinreichend gesteigerter Wärme entzündet.

Diese Art Feuer zu machen hat in unsern Vorfahren alte Ahnen, denn es wird erzählt, daß unter den vielfachen Geräten, die Heimdall den Menschen brachte, auch ein „Feuerbohrer“ sich befand. Nils Keyland, der in der Zeitschrift „Fataburen“ ausführlich über die „primitiven Methoden des Feueranmachens“ sich ausspricht, führt folgende Beispiele des Feuerbohrens an. „Als man während einer Jachtfahrt das Bedürfnis hatte, sich zu wärmen, aber wegen fehlender Streichhölzer kein Feuer machen konnte, half ein Knecht in Norderö, Jemtland, auf folgende Weise aus der Not. Er knüpfte eine Schnur fest an einen Zweig, den er bogenförmig krümmte, schlang die Sehne rund um einen zugespitzten Pflock, und preßte diesen senkrecht gegen einen trocknen Baumstumpf auf dem Felde. Mit der rechten Hand führte er den Bogen und mit der linken, in der er etwas zum Schutze derselben hielt, preßte er den Pflock an und erhielt bald Glut, die er mit trocknem Gras und Feuerschwamm auffing.“ (Fig. 1.) Man bediente sich auch zuweilen des Spinnrockens, um ein schnelles Drehen bei dem Feuerbohren zu erzielen. (Vgl. auch Fig. 2.)

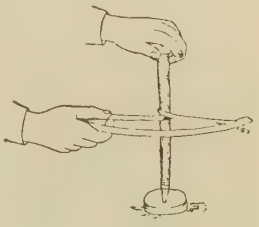

Fig. 1. Feuerbohren.

Fig. 2. Feuerdrehen.

Anstatt Feuer zu drehen oder zu bohren, kann man auch Feuer „sägen“. Man zieht einen Holzstab reibend über

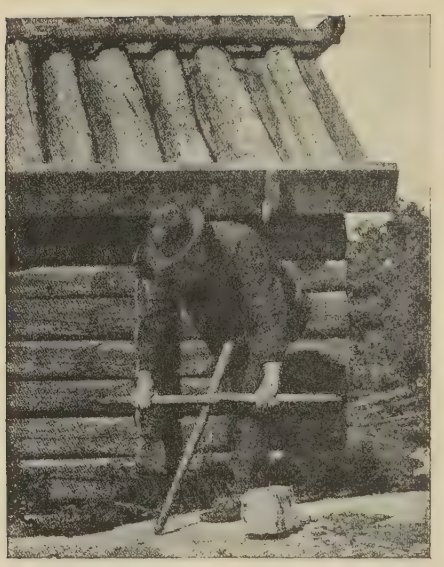

Fig. 3. Feuersägen.

einen andern, quer zu ihm gelagerten, hin und her. (Fig. 3.) Als Beispiel möge folgendes nach Keyland angeführt werden: „Mein Gewährsmann, der auf dem Bilde zeigt, wie in seiner Heimat Feuer durch Reiben gemacht wird, bediente sich zweier trockner Stangenstücke mit etwas morscher Außenseite. Der reibende Stock wird in raschem Tempo unter heftigem Druck auf und ab geführt, bis er zu rauchen beginnt und schließlich infolge der gestiegenen Hitze Funken kommen, die von einem Gehilfen vorsichtig mit Feuer-Schwamm aufgefangen werden. Die Kunst variiert auch, man kann Fichte ebenso wie Tanne gebrauchen. Solches Feuerreiben kann gelegentlich nützen, wenn man z. B. im Felde oder im Walde ist und kein anderes Feuerzeug bei sich hat. Man kann auch so verfahren, daß man (Fig. 4) einen

Fig. 4. Feuersägen.

Stock oder eine Stange, am besten Erle, zwischen zwei trocknen Hölzern einklemmt und so lange reibt, bis er Feuer fängt." Man benutzte oft die trocknen Hauswände oder Türen dazu, aber vorzuziehen sind die äußeren Enden der Balken. Diese sind durch Sonne und Feuchtigkeit gewöhnlich etwas morsch geworden und ihre Unebenheiten sind mit trocknem Holzmehl angefüllt. Selbstverständlich muß man sehr vorsichtig sein, damit kein Brand entsteht. Auch alte morsche Holzstumpfen werden aus gleichen Gründen dazu verwendet. Das Holzmehl ersetzt hierbei den Feuerschwamm.

Ein anderes Feuerzeug, das bis zur Gegenwart bei zivilisierten Völkerschaften noch gebraucht wird, ist das Schlagfeuerzeug. Schon früh muß es beobachtet worden sein, daß Funken sprühen, wenn zwei Steine aneinandergeschlagen werden. Diese Funken können leicht brennbare Stoffe entzünden, doch gelingt dies nicht immer gleich gut mit verschiedenen Steinarten. Man muß aber schon früh wahrgenommen haben, daß der Feuerstein (Flint), oder sonst ein harter Stein sich dazu eignet, wenn mit Schwefelkies (Schwefeleisen, Formel FeS_2) dagegen geschlagen wird. Bei den Eskimos ist dieses Feuerzeug in Gebrauch, oft schlagen sie nur zwei Stücke Schwefelkies gegeneinander. Man glaubt, daß die Funde von Schwefelkies an alten belgischen Wohnstätten aus der Zeit, da noch das Renntier in jenen Gegenden vorkam (etwa vor 25 000 Jahren) darauf hindeuten, daß deren Bewohner schon dessen Anwendung zum Feueranzünden kannten. Die Völker der Steinzeit und Bronzezeit haben sie gekannt. In Schweden ist auf einer Wohnstätte aus dem Steinalter in Gullrum, dann in einem Steinalter-Grab in Söndrum in Halland und bei Alvastra aus der Steinzeit herstammender Schwefelkies gefunden worden, ebenso an verschiedenen derartigen Wohnstätten in Dänemark. Späterhin wurde der Schwefelkies durch das noch wirksamere

Eisen oder durch Stahl verdrängt, und Feuerstein und Stahl sind bis ganz vor kurzem in der ganzen zivilisierten Welt als Feuerzeug gebraucht worden. Feuerstein und Schwefelkies soll im Altertum bis dicht an unsere Zeit angewandt worden sein. Von diesem Gebrauche rühren die Benennungen „Feuerstein" und ebenso „Pyrit', für den Schwefelkies her (pyr, griech.: Feuer). In Fig. 5 ist nach Keyland die Handhabung von Stahl und Feuerstein schematisch angedeutet.

Fig. 5. Feuerschlagen mit Feuerstein und Stahl.

Beim Anschlagen von Stahl und Schwefelkies an den Stein fliegen kleine Splitter von ihnen ab und geraten infolge der durch den Schlag verursachten Erhitzung in Glut und entzünden sich an dem Sauerstoff der Luft. Die dadurch erzeugte Wärme ist viel höher als die durch den Schlag verursachte. Von den abfliegenden Pyritsplittern verbrennt zunächst die Hälfte des Schwefels zu schwefliger Säure und entzündet den Rest, der mit dem Sauerstoff aus der Luft zu Eisensulfat ($FeSO_4$) wird. Die nun stark erglühten Splitter können in einem leicht entzündlichen Stoffe, einem sog. Zunder aufgefangen werden. Man nimmt dazu angekohlte Leinwand, mit Salpeter getränktes Zeug oder meistens Feuerschwamm, am besten solchen, der auf Laubbäumen wächst. Mittels des glimmenden Zunders können größere Mengen Brennstoff angezündet werden.

Alle diese Methoden, besonders das Feuerbohren, erforderten viel Arbeit und man unterhielt darum in alten Zeiten das Feuer Tag und Nacht, um es nicht so oft neu anzünden zu müssen. Seiner offenbar großen Bedeutung wegen und aus altgeweihtem Brauche erhielt das Feuer ein religiöses Ansehen und es wurden ihm besondere Tempel geweiht, „dem ewigen Feuer", bei den Persern und den

Römern, bei denen die Vestalinnen die Aufgabe hatten, die heilige Flamme ständig zu unterhalten. In katholischen Kirchen sieht man beständig brennende Lichter und Lampen vor den Heiligenbildern.

Stahl und Feuerstein hielt man für Träger übernatürlicher Kräfte. Nur wenige alte Leute dürften sich aus ihrer Jugendzeit daran erinnern. Nach Keyland wagte niemand einen Wasserlauf zu überschreiten, wenn er keinen Feuerstahl bei sich hatte, da er von einer Krankheit befallen werden könnte. Bevor Milch an einen Nachbar abgegeben wurde, mußten darüber Funken geschlagen werden, so auch über Wasser, das nach Sonnenuntergang geholt wurde. Über den Fischernetzen wurden mit Stahl Funken geschlagen. Gewisse Ausschläge kurierte man mit Feuerschlagen. Bei den Lappländern sollen vor Zeiten die Ehen der Kinder durch die Eltern mit Feuerschlagen über ihnen festgemacht worden sein.

Die Schlagfeuerzeuge haben einen modernen Nachfolger in dem Zigarrenanzünder erhalten, der hauptsächlich in den Ländern Verbreitung gefunden hat, in denen die Streichhölzer durch Monopole verteuert sind. Am besten sind die aus ein wenig Cer enthaltendem Eisen. Reibt beim Öffnen des Zünders das Cereisen an einem Stück Stahl oder schlägt es an denselben, so sprühen Funken und fallen auf eine Lunte. Man kann mit dem Cerfeuerzeug auch Gas- und Petroleumlampen anbrennen. Auch das Brennglas mußte mitunter helfen, ein morsches Stück Holz anzuzünden, aber da mußte man warten bis die Sonne schien. Besonders Waldarbeiter und Hirten bedienten sich dieses Hilfsmittels.

Nachdem das so leicht brennbare Wasserstoffgas entdeckt worden war, versuchte man es für Feuerzeuge zu verwenden. Es kann leicht durch die Einwirkung einer Säure auf Zink oder auf Eisen gewonnen werden. Man kann es in einer Glasglocke ansammeln, die oben mit einer durch

einen Hahn verschließbaren Röhre versehen ist. Öffnet man den Hahn, so strömt das Wasserstoffgas aus der Röhre aus und kann durch einen elektrischen Funken entzündet werden. Eine solche Einrichtung ist 1770 von Fürstenberg in Basel erfunden und von Döbereiner 1824 verbessert worden. Anstatt des elektrischen Funkens wird ein Stück äußerst porösen Platins, sogenannter Platinschwamm, als

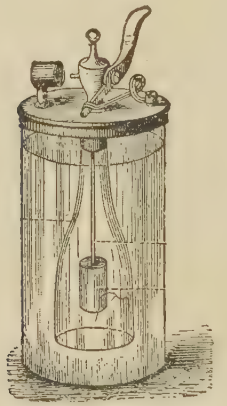

Fig. 6.
Döbereiners Feuerzeug.

Fig. 7.
Pneumatisches Feuerzeug.

Zünder gebraucht. Dieser verdichtet das Wasserstoffgas in großer Menge in sich und erhitzt sich dabei so stark, daß das Gas Feuer fängt. (Fig. 6.)

Etwas älter ist das in Fig. 7 dargestellte „pneumatische Feuerzeug". Es besteht aus dem Glaszylinder AB mit dem dicht eingepaßten, etwas gefetteten Kolben b an der mit dem Handgriff c versehenen Stange. Drückt man den Kolben rasch und kräftig nieder, so wird die Luft in dem Zylinder zusammengepreßt und dadurch so stark erhitzt, daß ein bei c befestigtes Stückchen Zunder Feuer fängt.

Dieses pneumatische Feuerzeug wird jetzt nur noch im Unterricht zur Demonstrierung der Gasgesetze vorgezeigt. Bis kurz vor Beginn des vorigen Jahrhunderts ist es noch allgemein in Gebrauch gewesen.

Diese im ganzen doch recht unbequemen Feuerzeuge wurden durch das von dem Franzosen Chancel 1805 erfundene „chemische Feuerzeug" (Fig. 8) abgelöst. Bei diesem wird von dem bei der Behandlung von Kaliumchlorat mit konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Chloroxyd Gebrauch gemacht. Dieses, eine Verbindung von Chlor mit Sauerstoff, wirkt so heftig oxydierend (Sauerstoff übertra-

Fig. 8. Chemisches Feuerzeug.

gend), daß brennbare Substanzen, wie Kohlenpulver, Schwefel, Zucker u. dgl. m. dadurch in Brand geraten. Es werden nun Holzspäne oder dünne Stäbchen an einem Ende mit einem schwachen Überzug von Schwefel versehen. An das untere Ende dieses Schwefelüberzuges wird eine Paste aus einer mit Gummi angerührten Mischung von gepulvertem Kaliumchlorat und zerriebenem Zucker aufgetragen. Ist die Paste trocken geworden, so ist das Zündholz fertig und man braucht nur die Paste mit konzentrierter Schwefelsäure zu befeuchten, um sie sofort in Flammen zu setzen und den Schwefel und durch diesen das Hölzchen zu entzünden. Dazu ist als zweiter Bestandteil dem Feuerzeug eine Flasche beigegeben, die mit solcher Säure getränkten Asbest ent-

hält. Dieses Feuerzeug erfreute sich lange großer Beliebtheit.

Eine andere Art von Zündhölzern waren die sog. Congreveschen Streichhölzer, von Trevany in Wien im Jahre 1832 erfunden. Bei diesen bestand der Zündsatz, welcher an das geschwefelte Hölzchen befestigt wurde, aus einer Mischung von Kaliumchlorat und Schwefelantimon mit Gummi. Sie wurden angezündet dadurch, daß sie schnell durch ein Sandpapier gezogen wurden, das zusammengedrückt zwischen den Fingern gehalten wurde. Sie hatten die unangenehme Eigenschaft, daß der Zündsatz oft beim Streichen abfiel. Sie wurden deshalb durch Streichhölzer mit Phosphor ersetzt.

Der Phosphor wurde 1669 von dem Hamburger Kaufmann Brand entdeckt, der, wenig glücklich in seinen Geschäften, sich der Alchemie zuwandte. Bei seinen Versuchen erhielt er eines Tages einen lichtgelben, weichen, durchscheinenden Stoff, der im Dunkeln leuchtete und deshalb Phosphor (der Lichttragende) genannt wurde, und einen lauchartigen Geruch hatte. Er war leicht entzündbar und brannte unter Ausstoßung eines dicken weißen Rauches (von Phosphorsäure). Die Entdeckung erregte unerhörtes Aufsehen und der neue Stoff wurde mit seinem gleichen Gewicht an Gold bezahlt. Nach und nach fanden andere Alchemisten den von Brand geheim gehaltenen Weg zur Gewinnung des Phosphors heraus — 1676 Kunkel, 1681 Boyle — und verdienten daran, wie man sagt, Vermögen. Während Brand den Phosphor aus Urin dargestellt hatte, fand man ihn nach und nach in manchen Teilen des Tierkörpers und 1769 entdeckte ihn Gahn in den Knochen. Scheele arbeitete 1775 ein auch jetzt noch vielfach angewendetes Verfahren zur Gewinnung des Phosphors aus der Asche gebrannter Tierknochen aus. Diese Asche besteht aus Kalziumphosphat. Sie wird mit Schwefelsäure be-

handelt, wodurch saures Kalziumphosphat entsteht, und dieses wird mit Kohle gemengt und geglüht. Hierbei entweicht der Phosphor als Dampf; in Wasser geleitet, kühlt sich der Dampf ab und erstarrt zu festem Phosphor.

Jetzt werden Zündsätze aus Phosphor bereitet. Ihn unvermischt dazu zu benutzen, erwies sich als unzulässig. Die ersten Phosphorstreichhölzer wurden 1816 von Derosne in Frankreich fabriziert. 1832 nahm Kammerer in Ludwigsburg und fast gleichzeitig mit ihm der englische Apotheker John Walker die Herstellung im großen auf. Der aus Kaliumchlorat und Phosphor bereitete Zündsatz brannte unter explosionsartiger Ausstreuung glühender Stückchen. Böttger ersetzte 1834 das Kaliumchlorat durch Bleisuperoxyd und Preschel nahm 1832 Bleinitrat dazu. So wurde das Rezept für die Streichhölzer nach und nach verbessert; am meisten durch den berühmten deutschen Chemiker Wöhler (1854).

Die Phosphorzündhölzer erwiesen sich in vielfacher Beziehung als außerordentlich bequem und ihre Fabrikation nahm einen großartigen Aufschwung, aber sie führte auch manche Mißstände mit sich. Infolge der leichten Entzündlichkeit der Materialien entstanden häufig Brände, und die Giftigkeit des Phosphors gab nicht nur Gelegenheit zu freiwilligen oder verbrecherischen Vergiftungen, sondern auch die Arbeiter in den Fabriken waren gefährlichen Krankheiten ausgesetzt, dem Kinnbackenfraß und der Zahnfleischfäulnis — der Phosphornekrose.

Da machte Schrötter im Jahre 1847 die Entdeckung, daß der gelbe Phosphor in eine ganz andere Art mit ganz anderen Eigenschaften übergeht, wenn er in einem verschlossenen Gefäße, also vor dem Zutritt der Luft geschützt, auf 260° erhitzt wird. Hierbei verwandelt er sich in eine rote Masse — daher der Name „roter Phosphor". — Diese leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht bei niederer

Temperatur, wie der gelbe Phosphor, und ist — was ihn besonders wertvoll macht — nicht giftig. — Er wird auch amorpher Phosphor genannt. Die Streichholzfabrikanten begrüßten diese Entdeckung mit Jubel. Es wurden Versuche gemacht, den roten Phosphor an Stelle des gelben in die Zündmasse einzuführen, aber alles war vergeblich, der rote Phosphor wollte sich bei der niederen Temperatur, die beim Anstreichen entsteht, nicht entzünden. Das dauerte jedoch nicht lange. Denn schon im Jahre 1848 kam Böttger in Frankfurt a. M. auf den glücklichen Gedanken, den roten Phosphor auf die Streichfläche anstatt in den Zündsatz am Hölzchen zu bringen. Er vermengte ihn mit Braunstein unter Zusatz von Gummi als Verdickungsmittel, und den Zündsatz an den Stäbchen machte er aus einer Mischung von Kaliumchlorat mit Schwefelantimon und Gummi. Hiermit waren die sog. Sicherheitszündhölzer erfunden. Die alte Fabrikation wurde in den meisten Ländern verboten (in Deutschland seit 1. Januar 1907). Da vielfach Wert darauf gelegt wurde, die Zündhölzer an jeder beliebigen, nicht allzu glatten Fläche anstreichen zu können, wurden auch solche fabriziert, die anstatt des roten Phosphors Schwefelphosphor im Zündsatz enthielten, der leichter entzündlich und verhältnismäßig unschädlich ist. Im Zündsatz sind außerdem noch Kaliumchlorat und Glaspulver enthalten. Diese Streichhölzer sind 1897 von Sévène und Cahen vorgeschlagen worden und sie werden vielfach, besonders in Belgien, gebraucht.

Die Fabrikation der Zündhölzer ist fortschreitend verbessert worden. Um die Hölzchen leichter entzündbar zu machen, werden sie mit Paraffin getränkt. Dazu müssen sie vorher getrocknet werden, und das geschieht dadurch, daß man sie über eine fast glühende Platte führt. Der Zündsatz besteht hauptsächlich aus Kaliumchlorat und gewissen Beimengungen von Schwefelantimon, Kaliumchromat Eisen-

oxyd und Braunstein, mitunter auch Mennige, Kohlenpulver und Schwefel, mit Gummi als Bindemittel. Die Reibfläche wird mit einem Gemenge von rotem Phosphor und Schwefelantimon, manchmal unter Zusatz von feinem Glaspulver oder Schwefelkies zur Vermehrung der Reibung, überzogen. Eine Schwierigkeit stellte sich dadurch heraus, daß zuweilen die Köpfchen von den brennenden Hölzchen abfielen und Schaden anrichteten. Das wird verhindert durch Tränkung der rohen Hölzchen mit einer Salzlösung, wie Alaun, Aluminiumsulfat, Natriumsulfat oder Ammoniumphosphat. Dadurch wird das Holz schwer brennbar gemacht, und es ist eigentlich nur das Paraffin, was brennt. Aber auch das verkohlte Holz wird durch das Salz gehärtet, so daß es nicht auseinanderbricht.

„Das Feuer ist ein glühendes Gas oder ein glühender Rauch", sagte van Helmont. Das letztere ist richtig, denn die brennenden Gase verbreiten nur wenig Licht, wie man an der Flamme der Holzkohle wahrnehmen kann. Die Kohle oxydiert sich zunächst zu Kohlenoxyd (CO, bestehend aus 12 Teilen, 1 Atom, Kohlenstoff und 16 Teilen, 1 Atom, Sauerstoff) und dieses Gas verbrennt zu Kohlendioxyd (Kohlensäure CO_2), die aus 32 Teilen, 2 Atomen Sauerstoff und 12 Teilen Kohlenstoff, 1 Atom, besteht, mit schwach leuchtender blauer Flamme. Ebenso verbrennt der Schwefeldampf, der sich beim Anzünden von Schwefel bildet, mit einer äußerst schwach bläulich leuchtenden Flamme zu schwefliger Säure, die einen charakteristischen, erstickenden Geruch hat. Auch Alkoholdampf verbrennt mit sehr schwachem bläulichem Licht zu Kohlensäure und Wasser und in gleicher Weise verbrennt das gewöhnliche Leuchtgas, wenn genügend Luft zugeführt wird, wie in den Bunsenbrennern oder in den Brennern der Gasöfen. Daß eine gewöhnliche Licht- oder Gasflamme mit hellem, weißen Licht brennt, beruht darauf, daß deren Gase bei hoher Tem-

peratur zerfallen und dabei ganz fein verteilte Kohle, Ruß, ausscheiden, die ins Glühen kommt, bevor sie an der äußeren Zone der Flamme verbrennt. Die Ursache der Wärme ist die, Oxydation genannte, chemische Reaktion, die Verbindung der Stoffe mit Sauerstoff. Bei niederer Temperatur vollzieht sich diese Reaktion so langsam, daß kein höherer Wärmegrad herbeigeführt wird, und da kommt auch der brennende Stoff nicht in Glut. Ein Brennen mit Flamme oder durch Glut tritt erst ein, wenn die Temperatur so hoch gestiegen ist, daß die Oxydation mit großer Schnelligkeit vor sich geht. Dadurch tritt eine rasche Steigerung der Temperatur ein, weil die schnell entwickelte Wärme nicht ebenso schnell ausgestrahlt oder fortgeleitet wird, wie sie entsteht. Der Wärmegrad, bei welcher ein Körper sich entzündet, wird seine Entzündungstemperatur genannt. Derselbe liegt für die gebräuchlichen Brennmaterialien ziemlich hoch. Es gibt aber auch manche organische Flüssigkeiten, wie z. B. Zinkäthyl, die sich von selbst an der Luft entzünden. Ein Gas, das sich bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und sofort, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, entzündet, ist der Phosphorwasserstoff, der entsteht, wenn Phosphor mit Kalilauge oder mit kaustischem gebrannten Kalk und Wasser erhitzt wird. Man kann dieses Verhalten zu einem leicht ausführbaren hübschen Experiment benutzen. In die Flasche A, Fig. 9, wird etwas Wasser — etwa 20 cc — eingebracht, dazu ein Stückchen Kali oder 3 bis 4 g gelöschter Kalk gegeben und nun einige Phosphorstückchen hineingetan. Die Flasche wird mit einem Kork verschlossen, durch den zwei, wie in der Fig. gezeichnet, gebogene Glasröhren D, B luftdicht eingeführt sind. Das Rohr B taucht mit seinem untern, nach oben gebogenen Ende in das Wasser in der Schale C so, daß seine Öffnung unter der Oberfläche des Wassers sich befindet. Man leitet nun zunächst durch das Rohr D Wasserstoffgas in die

Flasche ein, um die Luft aus derselben zu verdrängen. Ist dies geschehen, entfernt man den Wasserstoffentwickler und verschließt das Rohr D mit einem Stückchen Gummischlauch, das am einen Ende mit einem passenden kurzen Glasstab verstopft ist, und erhitzt nun die Flasche gelinde mit der Flamme eines Bunsenbrenners. Das Phosphorwasserstoffgas entwickelt sich nun bald und steigt in Blasen aus dem Wasser in der Schale auf. An die Luft gelangt,

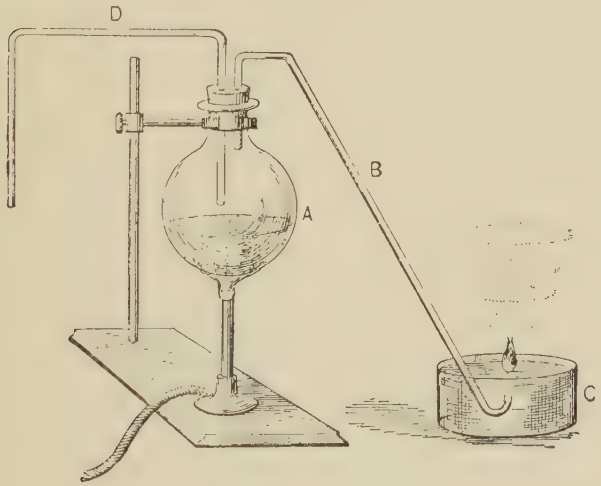

Fig. 9. Darstellung von Phosphorwasserstoff.

bildet jede Blase einen sich entzündenden Ring, der als weißer Rauch, das Verbrennungsprodukt, die Phosphorsäure mit sich führend, in die Höhe steigt. Der Phosphorwasserstoff ist nach der Formel PH_3 zusammengesetzt, enthält also 31 Teile Phosphor und 3 Teile Wasserstoff. Es ist ihm eine geringe Menge eines anderen Phosphorwasserstoffs beigemengt, der nur $^2/_3$ soviel Wasserstoff enthält und die eigentliche Ursache der Selbstentzündung bei der Berührung mit Luft ist.

Der Phosphor hat selbst einen sehr niedrigen Entzündungspunkt, nämlich etwa 50°, manchmal wird sogar 40° angegeben. In feiner Verteilung, wie er aus seiner in Löschpapier aufgesogenen Lösung in Schwefelkohlenstoff beim Verdunsten des letzteren auskristallisiert, entzündet er sich schon bei Zimmertemperatur. Wegen dieser leichten Entzündlichkeit verwahrt man ihn unter Wasser. An der Luft oxydiert er sich unter Bildung von Ozon (O_3, gewissermaßen eine verdichtete Form des Sauerstoffs O_2). Wasserstoffgas entzündet sich in Sauerstoff erst bei ungefähr 830° C; nach Hélier findet eine langsame Verbrennung schon bei 200° statt. Wir haben gleichwohl gesehen, daß es sich beim Ausströmen gegen Platinschwamm schon bei gewöhnlicher Temperatur entzündet. Dabei wird es aber in den Poren des Platinschwammes stark kondensiert und das genügt, seine Entzündung zu veranlassen. Der Platinschwamm übt hierbei eine katalytische Wirkung aus, wie man es nennt. Auch die Gegenwart kleiner Mengen Feuchtigkeit beschleunigt die Verbrennung. Auch in anderen Fällen übt der Platinschwamm diese Wirkung aus; so oxydiert er Alkohol zu Essigsäure. Alle fein verteilte oder poröse feste Körper wirken katalytisch, jedoch nicht in gleichem Maße, in verschiedenen Fällen. So kann, um ein Beispiel anzuführen, ölige Baumwolle durch Selbstentzündung Feuersbrünste veranlassen. Diese katalytischen Wirkungen haben eine wichtige praktische Anwendung in der sog. Oberflächenverbrennung gefunden, die in Amerika und England sowohl in der Industrie als auch im Haushalt vielfach eingeführt ist.

Die erste diesbezügliche Beobachtung ist von Davy 1817 gemacht worden. Er hatte einen schwach angewärmten Platindraht in eine Mischung von Leuchtgas und Luft eingeführt — es war nur soviel Luft dem Gase beigemischt, daß es noch nicht explodieren konnte — und sah ihn bald

rotglühend werden, so sehr hatte er sich durch die an seiner Oberfläche vor sich gehende Verbrennung erhitzt, und das Glühen ließ nicht eher nach, als bis fast der gesamte vorhandene Sauerstoff verbraucht war. Diese Erscheinung wurde nachher von mehreren bedeutenden Forschern in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, darunter Thomas Graham, Dulong und Thénard und Faraday (1834) untersucht und man kam zu der als richtig angenommenen Erklärung, daß die verbrennenden Gase sowohl wie der Sauerstoff von der Oberfläche des festen Körpers, an der die chemische Umsetzung stattfindet, aufgenommen werden. Besonders die Platinmetalle erwiesen sich als geeignet, bei niederer Temperatur diese flammenlose Verbrennung herbeizuführen. Und so erscheint das Döbereinersche Feuerzeug als eine Frucht dieser Untersuchungen.

Die Männer, welchen das Verdienst gebührt, die Oberflächenverbrennung in die Industrie eingeführt zu haben, sind in Deutschland Prof. Schnabel, in den Vereinigten Staaten Prof. C. E. Lucke und in England Prof. W. A. Bone, dessen erste Versuche bis auf das Jahr 1887 zurückgehen. Letzterer untersuchte die Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an der Oberfläche verschiedener Materialien, Metalle, Oxyde, Porzellan und feuerfestem Ton. Alle festen Stoffe schienen dazu tauglich zu sein, jedoch in verschiedenem Maße. Zuletzt aber stellte es sich heraus, daß die Unterschiede mit der Zunahme der Temperatur immer kleiner werden und bei Glühhitze beinahe verschwinden.

Fig. 10 zeigt eine in eine Metallhülse eingesetzte Scheibe aus porösem Material. In den so gebildeten Zwischenraum wird durch das Rohr (rechts) Leuchtgas eingeleitet. Das Gas durchdringt die Scheibe und wird angezündet (links in der Fig.). Nun führt man Luft in das Gas ein, und zwar in dem Maße, daß der Sauerstoff zur Verbrennung des Gases hinreicht. Die Flamme verschwindet nach

wenigen Augenblicken von der Scheibenoberfläche und diese beginnt in heller Glut zu strahlen. Die Metallhülse bleibt völlig kalt. Die Glut reicht nur 1 bis 3 mm unter die Oberfläche der Scheibe. Man kann einen Kochtopf unmittelbar auf die Scheibe stellen und es ist festgestellt worden, daß man eine beinahe doppelt so große Wirkung erzielt, als bei dem gewöhnlichen Kochen mit Gas. Fig. 11 zeigt einen in gekörntes feuerfestes Material eingebetteten Schmelz-

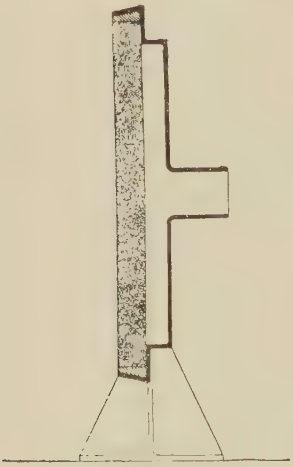

Fig. 10. Poröse Platte für die Oberflächenverbrennung.

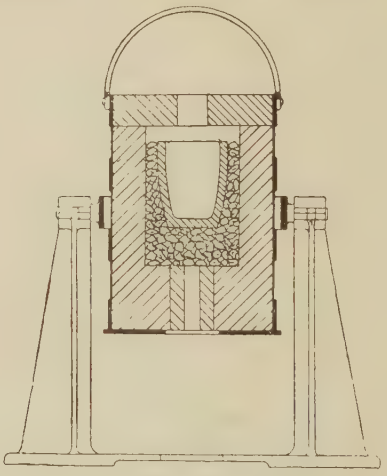

Fig. 11. Tiegel zu Versuchen mit Oberflächenverbrennung.

tiegel. Die Gas-Luftmischung wird von unten eingeführt, die Verbrennungsgase entweichen durch eine Öffnung im Deckel über dem Tiegel. Man hat diese Methode auch zur Beheizung von Dampfkesseln angewandt, Fig. 12. Die Heizrohre dieser Kessel sind mit Stücken feuerfesten Materials gefüllt. Die Verbrennungswärme wird bis zu 90 v. H. ausgenutzt, während die besten mit Kohlen befeuerten Dampfkessel bloß eine Ausnutzung bis zu 75 v. H. gestatten. Das rührt daher, daß bei den mit Oberflächenverbrennung betriebenen Kesseln keine unverbrannten Gase in den Schorn-

stein entweichen und die abziehenden Verbrennungsgase nur eine sehr niedrige Temperatur haben (95° C).

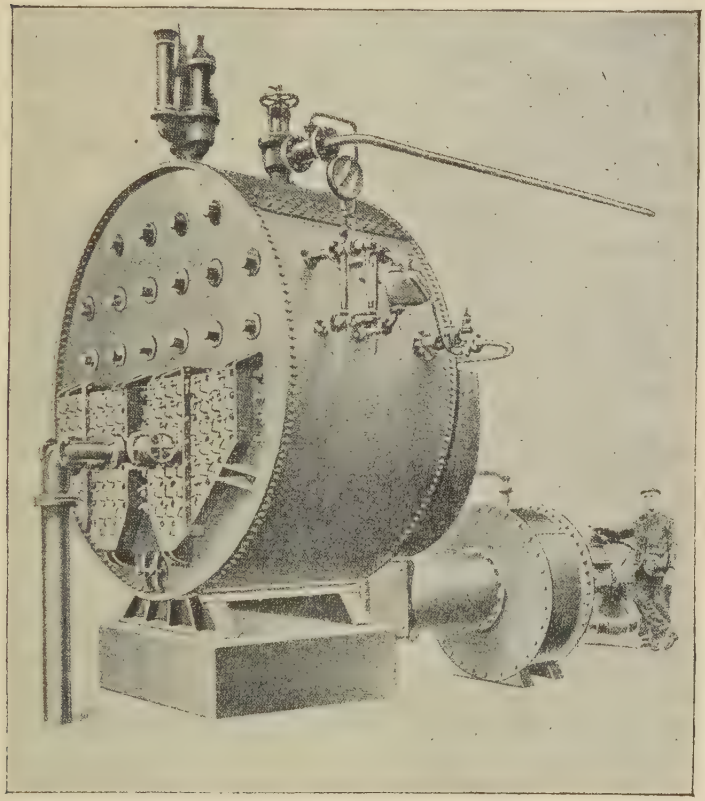

Fig. 12. Dampfkessel mit Oberflächenfeuerung.

Der allergrößte Teil der Wärme wird am vorderen Rohre an den Kessel abgegeben, etwa 30 cm vom Eintritt der Gase, wo die Temperatur bis 1400° C steigt. Die Vorderseite der Rohre bleibt immer kalt, d. h. sie hat die Temperatur des Kesselwassers, was ein großer Vorteil ist. An der anderen Seite des Kessels ziehen die Gase mit ungefähr

200° C ab. Diese Temperatur geht aber in dem Vorwärmer, aus dem der Kessel gespeist wird, auf 95° C herab. Die Rohre sind sehr kurz, nur 1 bis 1,3 m lang, und der Kessel nimmt daher viel weniger Raum in Anspruch als die sonst gebräuchlichen Dampfkessel, und das ist ein weiterer Vorteil, denn die Dampferzeugung ist infolgedessen, auf gleiche Heizfläche bezogen, viel größer, etwa 3,3mal so groß als in anderen Kesseln. Man sollte meinen, daß die Heizrohre bei dieser hohen Beanspruchung sich sehr rasch abnützen müßten, aber es hat sich gezeigt, daß sie in keiner Weise darunter leiden, denn es setzt sich kein Kesselstein an den Rohren an. Freilich bildet sich Kesselstein, aber er fällt ab, wenn er etwa 0,3 mm stark wird.

Bei der praktischen Verwendung der Oberflächenverbrennung ist man auf große Schwierigkeiten gestoßen. Dr. Essich bei der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. hat zu deren Abhilfe weitgehende Untersuchungen angestellt und Verbesserungen eingeführt. Man hat auch anstatt Gas Öl als Brennmaterial eingeführt. Viele so eingerichtete Öfen wurden im Jahr 1914 an das deutsche Heer geliefert. Alles in allem genommen, hat die Heiztechnik mit der Einführung der Oberflächenverbrennung einen großen Fortschritt gemacht.

Eine Oberflächenverbrennung findet auch in der Steinkohle statt, die Schwefelkies enthält, aber nicht den gewöhnlichen, in Würfeln, dem regulären System angehörend kristallisierten, sondern den sog. Wasserkies, dessen Kristalle zum rhombischen System gehören. Der Wasserkies (Markasit) verwittert rasch an der Luft und oxydiert sich dabei, wodurch eine so starke Wärmeentwicklung eintreten kann, daß die Steinkohle in Brand gerät.

Ein Oxydationsprozeß, der die größte Rolle in der lebendigen Natur spielt, ist die Atmung. Schon Priestley (s. S. 25) hat die große Entdeckung gemacht, daß die Tiere

beim Atmen Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausgeben. Sie geben dabei auch Wasser aus. Man kann die Atmung als eine sich langsam vollziehende Verbrennung betrachten, bei der im Blute vorhandene Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende Körper von dem eingeatmeten Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydiert und ausgeatmet werden. Durch diese Verbrennung entsteht die dem Tierkörper nötige Wärme. Auch die Pflanzen atmen, wenn sie sich im Dunklen befinden. Aber die grünen Teile derselben verhalten sich im Lichte, wie Priestley gefunden hat, gerade entgegengesetzt. Sie nehmen Kohlensäure aus der Luft auf und verwandeln sie in Gegenwart von Wasser in Kohlenhydrate, während sie den Sauerstoff ausatmen. Schichtet man abgeschnittene grüne Pflanzenteile zu einem Haufen auf, so setzen sich die Lebensvorgänge und damit auch die Atmung eine Zeitlang fort, und zwar so lange, bis ihr Wassergehalt auf etwa 40 v. H. gesunken ist. Infolgedessen entwickelt sich Wärme, und wenn diese nicht genügend abgeleitet wird, so steigt die Temperatur, die Masse verkohlt oder gerät unter Umständen in Brand. Dabei wirken auch, wie festgestellt worden ist, gewisse Mikroorganismen mit.

Die Bildung von Kohlensäure bei der Verbrennung unserer gebräuchlichen Brennstoffe, z. B. des Leuchtgases, und bei der Atmung kann leicht nachgewiesen werden, wenn man die Verbrennungsgase oder die ausgeatmete Luft durch eine Auflösung von gelöschtem Kalk in Wasser oder durch eine Lösung von Ätzbaryt leitet. Das Kalziumhydrat sowohl wie das Barythydrat binden die Kohlensäure und bilden, das erstere Kalziumkarbonat, das letztere Bariumkarbonat, die beide in Wasser sehr wenig löslich sind, und daher als weiße Niederschläge aus der Lösung ausfallen.

Kalzium- und Barythydrat sind „Reagentien“, wie man es nennt, auf Kohlensäure, mit ihrer Hilfe kann man selbst

sehr geringe Mengen dieses Gases nachweisen. Daß bei der Atmung auch Wasserdampf herausgeht, ist leicht an dem feuchten Beschlag erkennbar, der auf jedem angehauchten kalten Gegenstand entsteht.

Die durch die Atmung hervorgerufene Wärme erhält den Tierkörper auf einer höheren Temperatur als derjenigen der Umgebung, und sie verursacht die Ausdünstung des Wassers durch die Oberfläche des Körpers. Durch die Regelung der Verbrennung der aufgenommenen, als Brennstoff dienenden Nahrungsmittel, und anderseits durch die Wasserverdunstung erhält sich der Körper der warmblütigen Tiere bei einer fast stets gleichbleibenden Temperatur.

In der Natur kommen viele langsame Oxydationsprozesse vor. Der wichtigste darunter ist die langsame Verwesung der toten Organismen, der sich unter der Mitwirkung von Bakterien vollzieht. Man hat berechnet, daß die Pflanzen in einem Jahre den siebenunddreißigsten Teil der in der Luft enthaltenen Kohlensäure verbrauchen; würde nun nicht durch Verbrennung und Verwesung von Pflanzen — und zur Verwesung kann man auch die Zersetzung der Nahrung im Tierkörper rechnen — wieder Kohlensäure der Luft zugeführt, so würde ihr ganzer Vorrat daran in einer so kurzen Zeit wie 37 Jahre ganz erschöpft sein. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe, Steinkohle, Braunkohle, Torf und Petroleum, führt der Luft nur den 11. Teil der genannten Menge zu, was nicht im entferntesten hinreicht, ihr die von den Pflanzen aufgenommene Menge wiederzugeben. Es sind auch durchaus nicht unbedeutende Mengen Kohlensäure im Meerwasser enthalten, die ebenfalls allmählich an die Luft würden abgegeben werden, wenn der Gehalt daran abnehmen würde, aber auch mit dieser Reserve würde die Kohlensäuremenge nicht genügen, den Bedarf der Pflanzen für mehr als einige hundert Jahre zu

decken. So ist die Verwesung oder Verbrennung der abgestorbenen Pflanzen von der größten Wichtigkeit für die Erhaltung des Gleichgewichtes in der Natur auf diesem Gebiete.

Ein weiterer Oxydationsprozeß findet bei der Verwitterung statt. Wir haben oben gesehen, wie die Verwitterung des Schwefelkieses sich so steigern kann, daß die dabei entwickelte Wärme die Steinkohle in Brand setzt. Für gewöhnlich verläuft aber die Verwitterung so langsam, daß eine Temperatursteigerung nicht zu merken ist. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man bei der Oxydation der Eisenverbindungen. Diese bilden sich in zwei Sättigungsstufen. Wir haben einen solchen Fall bei dem Kohlenstoff gesehen, der sich in zweifachem Verhältnis mit Sauerstoff verbindet zu Kohlenoxyd CO und zu Kohlensäure CO_2. Bei dem Übergange von dem ersteren zu der letzteren wird Sauerstoff verbraucht und dasselbe findet statt, wenn die niedrigere Oxydationsstufe des Eisens in die höhere übergeht, die sog. Ferroverbindungen in die höher oxydierten sog. Ferriverbindungen übergehen, auch hierbei wird Sauerstoff verbraucht. Diese Oxydationen verlaufen so langsam, daß keinerlei Feuererscheinung dabei zu beobachten ist.

In gleicher Weise oxydiert sich metallisches Eisen in Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Das dabei entstehende Produkt ist der Eisenrost, der eine Verbindung von Eisenoxyd mit Wasser ist und als Eisenoxydhydrat bezeichnet wird. In höherer Temperatur gibt dieses das Wasser ab und es hinterbleibt Eisenoxyd. Eiserne Gegenstände, die der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt werden, müssen darum mit einem schützenden Überzug versehen werden, damit sie vor Zerstörung bewahrt bleiben. Gewöhnlich wird hierzu ein Firnis oder eine Farbe gebraucht, auch ein Metall, wie Zinn oder, am meisten, Zink. Man

nennt das mit Zink überzogene Eisen galvanisiert. In jedem Falle geht das Rosten des Eisens so langsam vor sich, daß irgendeine Entzündung nicht in Frage kommt.

Der der Oxydation entgegengesetzte Prozeß wird Reduktion genannt. Wird dem Eisenoxyd der Sauerstoff entzogen, so daß wieder Eisen zurückgebildet wird, so sagt man: das Eisen wird aus seinem Oxyd reduziert. Dies kann dadurch vollbracht werden, daß man das Oxyd mit einem Körper zusammenbringt, der eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff hat. So kann man z. B. Eisenoxyd in einem Strome von Wasserstoff hoch erhitzen, es entsteht dann aus der Vereinigung des letzteren mit dem Sauerstoff des Eisenoxydes Wasser, das wegdampft, und es hinterbleibt metallisches Eisen. Das gebräuchlichste Reduktionsmittel ist Kohle und man gewinnt das Eisen auch so, indem man Eisenoxyderze mit Kohle mengt und in Öfen hoch erhitzt. Ein noch kräftigeres Reduktionsmittel ist das Metall Aluminium. Dr. Hans Goldschmidt hat das zur Grundlage eines technischen Verfahrens, der Aluminothermie, zur Reduktion von Metallen aus ihren Oxyden gemacht, das seit seiner Einführung im Jahre 1897 zur weitverbreiteten Anwendung gelangt ist. Es wird hierbei ein Gemenge von feingepulvertem Metalloxyd mit ebenfalls feinpulverigem Aluminium entzündet. Es genügt, die Masse an einem Punkte stark zu erhitzen, um den Prozeß in Gang zu bringen. Also, wie man sonst zuerst ein Zündhölzchen anbrennt, so hat man hier einen Zündsatz, der wegen seiner Kugelform Zündkugel heißt, nahe in der Mitte der Masse anzubringen, und es ist eigentlich diese Anordnung des Zünders das Wichtigste in dem Goldschmidtschen Verfahren. Schon Ste Claire Deville und Wöhler haben versucht, das Aluminium als Reduktionsmittel zu verwenden, aber es ist ihnen nicht gelungen. Die Zünder bestehen aus einem Gemenge von Aluminiumpulver und Barium-

superoxyd, das dem Kaliumchlorat im Zündholzköpfchen entspricht, und sind mit einem Streifen Magnesium, das sehr leicht entzündbar ist, verbunden. (Das Magnesium wird bekanntlich auch zur Erzeugung des „Blitzlichtes" in der Photographie benutzt.) Besteht nun die zu verarbeitende Masse, z. B. aus Aluminium und Chromoxyd, in richtigem Verhältnis, so wird, wenn sie von der Zündkugel in Brand gesetzt ist, dem Chromoxyd der Sauerstoff durch das Aluminium entzogen, das nun selbst zum Oxyd — der sog. Tonerde — wird, während das Chrommetall sich frei abscheidet. Bei der hohen Temperatur schmilzt die Tonerde zu einer schlackenartigen, Korubin genannten Masse, die einen höheren Wert hat, als der in der Natur vorkommende Ton, und wegen ihrer Härte als Schleifmittel, z. B. für Schmirgelscheiben verwendet wird. Das Chrom wird als Zusatz zu Stahl verwendet. Dieser Chromstahl ist sehr hart und wird viel gebraucht. Nach diesem Verfahren hat man viele wertvolle Metalle in großen zusammenhängenden Massen hergestellt, so Chrom, Kobalt, Mangan, Molybdän, Nickel und Wolfram. Bei der Gewinnung des letzteren wurde noch flüssige Luft eingeführt, um die Hitze zu steigern. Einige dieser Metalle, wie Chrom und Mangan, hat man früher nicht frei von Kohlenstoff darstellen können, was ihre Anwendbarkeit in hohem Maße verminderte. Andere für die Metallurgie wichtige Stoffe, wie Titan, Silizium und Bor, werden mit Hilfe der Aluminothermie als Legierungen, gewöhnlich mit Eisen oder Kupfer gewonnen.

Eine weitere Anwendung hat dieses Verfahren zum Zusammenschweißen von Eisen- und Stahlgegenständen gefunden. Will man z. B. zwei Eisenbahnschienen zusammenschweißen oder eine Bruchstelle an einer solchen ausbessern, so fügt man die beiden Enden, die vereinigt werden sollen, aneinander und umgibt sie mit einer mit Korubin ausgekleideten Blechform. Ein mit der Thermit genannten

Mischung von Eisenoxyd und Aluminium — beides als feines Pulver — gefüllter und unten mit einer Abstichöffnung versehener Tiegel wird auf die Form gesetzt, der Zünder eingebracht und der Thermit entzündet. Die geschmolzene Masse fließt in die Form. Das schwerere flüssige Eisen füllt die Bruchstelle aus und umgibt sie; die durch die hohe Temperatur sich dehnenden Schienen pressen ihre Enden aneinander und der leichte, geschmolzene Korubin bedeckt schließlich die zusammengeschweißte Stelle. Hat sich alles abgekühlt, so wird abgeputzt.

So kann man auch Brüche an anderen Dingen, wie an Zahnrädern und Propellerachsen an Ort und Stelle ausbessern und braucht sie nicht erst in eine Werkstatt zu schaffen. Auch Gas- und Wasserleitungsrohre können so repariert werden.

In der Chemie spielen Oxydations- und Reduktionsprozesse eine ganz hervorragende Rolle. Das wichtigste Oxydationsmittel ist der Sauerstoff der Luft. Der aus flüssiger Luft gewonnene reine Sauerstoff wirkt kräftiger als der in der äußeren Luft enthaltene verdünnte. Noch wirksamer ist Ozon, das als ein kondensierter Sauerstoff betrachtet werden kann. Es wird als Bleich- und Reinigungsmittel angewandt. Alle Körper, die leicht Sauerstoff abgeben, werden als Oxydationsmittel benutzt. Hierher gehören Salpetersäure und ihre Salze, z. B. gewöhnlicher Salpeter, der darum zum Schießpulver genommen wird. Auch Kaliumchlorat gehört dazu. Dem Ozon steht das Wasserstoffsuperoxyd sehr nahe, das in Lösungen angewandt wird, während die genannten Salze in trockenem Zustand bei hoher Temperatur gebraucht werden. Vielfach dient auch der Braunstein dazu, sowohl in Gegenwart von Lösungen, wie im Leclanché element, als auch bei hoher Temperatur; auch Kaliumpermanganat in Lösung wird gebraucht. Bariumsuperoxyd wird auch sowohl bei niederer als auch

bei höherer Temperatur verwandt. Chromsäure, gewöhnlich in Mischung mit Schwefelsäure, wirkt kräftig und wird vielfach verwendet. Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Kaliumpermanganat werden in der Medizin zur Zerstörung übelriechender Stoffe und von Bakterien gebraucht.

Den Oxydationsmitteln nahe stehen die Chlorierungsmittel. Wasserstoff brennt in Chlorgas mit Flamme wie in Sauerstoff. Hierbei entsteht Chlorwasserstoff, während beim Verbrennen desselben in Sauerstoff oder in Luft Wasser gebildet wird. Auch Leuchtgas brennt in Chlor mit rötlicher, stark rußender Flamme. Dünnes Blattkupfer und Stanniol verbrennen, wenn in Chlorgas eingeführt, unter lebhaftem Funkensprühen zu Kupfer- und Zinnchlorid. Wird ein glühender Eisendraht in Chlorgas eingebracht, so verbrennt er zu einem rotbraunen Pulver von Eisenchlorid. Die Hypochlorite, die beim Einleiten von Chlor in die Lösung eines Alkalis, z. B. Kaliumhydrat, entstehen, können sowohl als Oxydations- wie als Chlorierungsmittel wirken. Sie werden als Bleich- und als Desinfektionsmittel angewandt. Das bekannteste derselben ist der Chlorkalk. Mit der Kohlensäure chlorige Säure: HOCl, die in Chlorwasserstoff, HCl, und der Luft und mit anderen schwachen Säuren gibt er unter Sauerstoff zerfällt und stark oxydierend wirkt. Mit Chlorwasserstoff gibt sie dagegen freies Chlor und Wasser. Auch das Chlor ist ein starkes Bleich- und Desinfektionsmittel. Der Chlorkalk entsteht beim Überleiten von Chlor über trocken gelöschten Kalk; er bildet ein weißes Pulver von starkem Chlorgeruch und wird in großem Maßstabe fabriziert. Die Wegnahme von Chlor aus einer Chlorverbindung kann ebenfalls als eine Reduktion bezeichnet werden. Dieselbe kann durch eine ganze Anzahl von Stoffen bewirkt werden, die den Oxyden den Sauerstoff zu entziehen vermögen, also durch die Reduktionsmittel. Die

ältesten bei hoher Temperatur angewandten Reduktionsmittel sind Kohle und Wasserstoffgas. Stärker wirken die Metalle Magnesium, Kalium und Aluminium. In Lösungen verwendet man in Quecksilber gelöstes Natrium, sog. Amalgam, ferner Zink und auch gepulvertes Eisen. Viele chemische Verbindungen von niederer Oxydationsstufe, wie schweflige und unterphosphorige Säure, Oxalsäure, Hydroxylamin, Aldehyde und Eisensalze sind häufig angewandte Reduktionsmittel, ebenso Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür (in alkalischer Lösung). Die industriell besonders wichtigen Reduktionsmittel nach Sabatier, nach denen flüssige Fette, wie Olivenöl, gehärtet, d. h. in feste Fette von höherem Wert, z. B. Stearinsäure, übergeführt werden, beruhen auf der Anwendung von fein verteiltem Nickel (oder anderen Metallen) als Katalysatoren während des Erhitzens im Wasserstoffstrom, wobei sich der Wasserstoff mit den betreffenden Körpern verbindet. Dieser Weg der „Hydrierung", der Verbindung eines Körpers mit Wasserstoff, ist von außerordentlich großer industrieller Bedeutung und auch von großer Wichtigkeit in der organischen Chemie.

Läßt man den elektrischen Strom durch eine Lösung oder eine Schmelze gehen, so wandern die Metalle nach dem negativen Pol hin, der somit reduzierende Eigenschaften hat, während der Sauerstoff oder das Chlor nach dem positiven Pol gehen, dieser also oxydierend wirkt. Dieses Verhalten ist für Industrie und Wissenschaft von gleich großer Bedeutung. Es kann also der positive Pol als ein kräftiges Oxydationsmittel, der negative als ein ebenso kräftiges Reduktionsmittel betrachtet werden. Die oxydierende und reduzierende Wirkung der Pole wächst mit der elektromotorischen Kraft, der Potentialdifferenz zwischen den beiden Polen. Auf diese Weise wird der Wasserstoff aus dem Wasser, Aluminium aus dem Bauxit, Magnesium aus dem Carnallit — einem in den Kaliberg-

werken vorkommenden Doppelsalze —, $KMgCl_3$ — aus Chlorkalium und Chlormagnesium bestehenden Mineral, und Natrium aus dem Kochsalz reduziert. Diese Stoffe sind wichtige Reduktionsmittel. Chlor und Sauerstoff werden aus Chlornatrium resp. Wasser, Kaliumchlorat aus Chlorkalium erhalten. Aus einer Lösung von Kochsalz in Wasser erhält man so elektrolytisch Hypochlorit, das als Bleichmittel große Verwendung findet. Ferner stellt man so die starken Oxydationsmittel Bleisuperoxyd, Persulfate und Chromate dar. So ist der elektrische Strom unser allgemeinstes und in erster Reihe stehendes Oxydations- und Reduktionsmittel geworden.

4. Kapitel.

Werkzeug. Metalle.

Das Feuer, das erste chemische Hilfsmittel der Menschheit, ist nach Osborns Schätzung sicherlich schon seit 60 000 Jahren im Gebrauch. In den berühmten, aus der genannten Zeit stammenden Höhlenfundstätten bei Krapina in Kroatien hat Kramberger-Gorgjanovic eine Schicht aufgedeckt, die aus einer großen, mit zerschlagenen Menschenknochen untermengten Feuerstätte besteht; ohne Zweifel Überreste eines kannibalischen Mahles. Noch viel früher scheinen sich die Menschen mechanischer Geräte bedient zu haben. Darwin erzäht von einem Affen eines zoologischen Gartens, der ihm gereichte Nüsse mit einem Stein aufschlug und diesen nach der Benutzung sorgfältig unter dem Stroh seiner Hütte verbarg. Das war also schon ein Werkzeug, und die ältesten Menschen haben ohne Zweifel, gleich den menschenähnlichen Affen, die ihnen von der Natur gebotenen Hilfsmittel benutzt. Die höhere Intelligenz des Menschen, die ihn von den ihm nahestehenden Tieren unterscheidet, offenbart sich darin, daß er das ihm von der Natur gebotene Material zum Werkzeug umgestaltet. Im Feuerstein, der beim Spalten scharfkantige Stücke gibt, fand er ein solches Material, das er als Messer, Säge oder Bohrer benutzen konnte. Von da beginnt die paläolithische Zeit, deren erster Abschnitt nach der kleinen Stadt Chelles im Departement Seine-et-Marne bei Paris die Chelleszeit genannt wird. Chelles ist außerdem durch die prähistorischen

Funde als der Sitz des merovingischen Königsgeschlechtes bekannt. Bei diesem Orte hat man eine große Menge scharfer Feuersteine und viele Knochen ausgestorbener Tiere (Fig. 13 und 14) gefunden, an denen die Bearbeitung durch Menschenhand deutlich erkennbar ist. Sie stammen nach Osborn aus einer Zeit, die 75 000 oder 100 000 Jahre vor der unsrigen liegt, und

Fig. 13. Mammutkopf aus einem Rentierhorn.

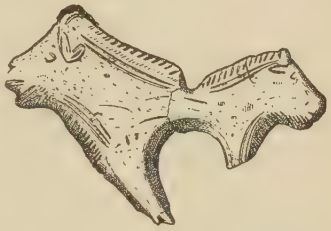

Fig. 14. Büffelochse und Kuh aus einem Rentierhorn.

zwar zwischen zwei Eiszeiten fiel, in denen das Bedürfnis nach Feuer wegen der herrschenden Wärme nicht so groß war wie in der Krapinazeit, da die letzte Eiszeit im Vorrücken sich befand. Die mechanischen Werkzeuge sind also länger im Gebrauch als das Feuer.

Der Feuerstein ist wegen der Schärfe seiner Kanten sehr wohl zum Werkzeug geeignet. Man hat ihn früher für einen sog. amorphen, d. h. nicht kristallinischen Stoff gehalten. Die amorphen Körper, darunter das wohlbekannte Glas, kennzeichnen sich nämlich, ebenso wie der Feuerstein, durch einen schaligen oder muscheligen Bruch, durch den die Kanten zwischen zwei Bruchstücken eine Schärfe erhalten. Darum schneidet man sich leicht an Glasscherben, während die Scherben des grob kristallinischen Granits ganz unschädlich sind. Es wurde in jenen Urzeiten auch öfters vulkanisches Glas, Obsidian, zur Verfertigung von Schneidewerkzeugen benutzt und es sollen noch von den Juden Obsidianmesser wegen ihres hohen Alters zu rituellen Zwecken gebraucht werden. Auch die für ein Werkzeug nötige Härte besitzt der Feuerstein, und er ist auch

reichlich in den Kreideablagerungen des westlichen Europas vorhanden. Die Fundorte für den Feuerstein waren in Urzeiten ohne Zweifel das, was jetzt die Erzgruben für uns sind, und da diese Fundorte im nördlichen Frankreich (Grand Pressigny), in England (Cissbury) und in Belgien (Spiennes) liegen, so wurden diese Gegenden zu den Kulturzentren jener Zeiten. In Schweden finden sich auch solche „Feuersteingruben", beispielsweise im Kreidebruch bei Kvarnby unweit von Malmö. Langsam hob sich die Kultur in der gegen 90 000 Jahre dauernden paläolithischen Zeit. Die Werkzeuge wurden immer mehr verfeinert und ihrer Anwendung entsprechend umgestaltet. Auch Tierknochen und Horn kamen in Gebrauch für kleineres Werkzeug, wie Angeln, Nadeln, Pfriemen u. a. m. Schließlich kam das neolithische Zeitalter, da man anfing die steinernen Werkzeuge zu schleifen, um sowohl ihre Anwendbarkeit zu erhöhen als auch ihr Aussehen zu verbessern. Dieses Zeitalter begann vor etwa 7000 Jahren.

Die ersten Metalle, die man kennen lernte, waren ohne Zweifel diejenigen, die in der Natur schon in metallischer Form vorkommen. Dazu gehören Gold, Silber und Kupfer, welch letzteres sich in großer Menge am Obern See in Nordamerika findet, aber auch Eisen, das in den allerdings selten vorkommenden Meteoriten vorhanden ist und auch in massigen Blöcken in Grönland sich findet, woher Nordenskiöld das sog. Meteoreisen von Ovifak heimbrachte, das jetzt vor dem naturhistorischen Reichsmuseum liegt. Durch ihren Glanz und ihre Schwere haben diese Metalle sicherlich die Aufmerksamkeit der Menschen auf sich gezogen und man fand in ihnen eine Eigenschaft vom höchsten Werte, die Schmiedbarkeit. Durch Hämmern konnten sie geformt und mit einer Schneide versehen werden, die nicht brach, wie die des Feuersteinwerkzeugs. Die Grönländer griffen darum zu den bei ihnen vorkommenden Eisenstücken

und bildeten aus ihnen Schneidewerkzeuge, Messer u. a. m. Sicherlich haben sie das schon getan lange bevor ihnen das Eisen durch die Norweger zugeführt wurde. Die gediegenen Metalle, besonders das gediegene Eisen, sind sehr selten, und die steinernen Geräte behielten daher ihren großen Wert, bis man gelernt hatte, die Erze zu bearbeiten und die Metalle in genügender Menge aus ihnen zu gewinnen. Erst da endete die Steinzeit. Am leichtesten konnte diese Metallgewinnung bei solchem Kupfer ausgeführt werden, das in einem Gestein eingesprengt vorkommt. Man brauchte dieses nur zu zerstoßen und zu vermahlen und die durch Abschlämmen gewonnenen Metallkörner zusammenzuschmelzen. Kupferoxyd und auch dessen Verbindung mit Kohlensäure sind ebenfalls Erze, die ganz einfach beim Niederschmelzen mit Kohle Kupfer geben. Sie finden sich in England, Kanada, Chile, Australien, im Ural und in Sibirien. Endlich lernte man auch die häufigsten Kupfererze, die schwefelhaltigen, aufarbeiten. Daß das Kupfer dem Eisen vorgezogen wurde, beruht ohne Zweifel auf dessen leichterer Schmelzbarkeit und Geschmeidigkeit. Leichter noch als das Kupfer läßt sich das Zinn aus seinem Kassiterit, Zinnstein (Zinnoxyd) genannten Erze gewinnen, das in Deutschland, England, Australien und in größerer Menge auf der Sunda-Insel Banka vorkommt. Ohne Zweifel ist die Weichheit dieses Metalles, die dessen Anwendung zu Schneidewerkzeugen entgegenstand, keine Empfehlung für dasselbe gewesen, aber man entdeckte bald, daß ein kleiner Zusatz davon zum Kupfer dieses härter und dadurch für Werkzeuge geeigneter mache. Die Bronze ward erfunden, dieses herrliche Metall, das dem Zeitalter den Namen gab, welches in Griechenland ungefähr vor 5000 Jahren anhob.

Zuletzt verdrängte das Eisen doch die Bronze. Eisenerze sind viel häufiger, und unter ihnen sind viele leicht zu

bearbeiten, wie der Raseneisenstein und die Eisenoxyde. Sicherlich wurde früher in Afrika Eisen auf die einfache Art dargestellt, die noch jetzt bei den Negern gebräuchlich ist. Nach und nach, bis auf unsere Tage sind bessere Methoden zur Gewinnung des Eisens, das man mit Recht den König der Metalle nennen darf, erfunden worden. Das Eisen folgte der Bronze in den klassischen Ländern, seitdem diese nur etwa 800 Jahre geherrscht hatte. Bei uns, in Skandinavien, endete die Bronzezeit erst ungefähr 500 Jahre vor Beginn unserer Zeitrechnung. Die Eisenindustrie entwickelte sich schon früh in Indien zu einer recht ansehnlichen Höhe. Davon zeugt die 7,4 m hohe und 6,5 t schwere eiserne Säule in Kytub bei Delhi aus dem 5. Jahrhundert (s. Titelbild). Das Eisen ist besonders durch die vortrefflichen Eigenschaften seiner Legierung ausgezeichnet. Die einfachste derselben, die man solange kennt wie das Eisen selbst, ist die mit einem geringen Gehalt von Kohlenstoff. Diejenige mit weniger als 0,45 v. H. wird weiches Eisen genannt, da sie sich in keinem bemerkenswerten Grade durch plötzliche Abkühlung härten läßt. Dagegen ist sie sehr leicht schmiedbar. Gehärtetes Eisen heißt Stahl. Das Maximum der Härte tritt bei einem Gehalt von 0,9 v. H. Kohlenstoff ein. Der Stahl läßt sich in der Wärme ebenfalls schmieden. Steigt der Kohlenstoffgehalt über 2 v. H., so hört die Schmiedbarkeit auf und solches Eisen wird Roheisen genannt.

Die Technik der Eisenbearbeitung ist in hohem Maße von Deutschen gefördert worden. Unter den 48 Forschern auf diesem Gebiete nach Aristoteles (384—322 v. Chr.), die der hervorragende Spezialist Sir Robert Hadfield als in der Zeit von 1600 bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts wirkend anführt, befinden sich sieben Deutsche: Georg Agricola, der Vater der Metallurgie, Lazarus Ercker, Joh. Rudolf Glauber, Joh. Andreas

Cramer, Martin H. Klaproth, Jeremias Benj. Richter und Friedr. Wöhler. Schweden erzeugte im 18. Jahrhundert mehr Eisen, als irgendein anderes Land. Es wurde jedoch bald von England überflügelt, das nachher von Deutschland übertroffen wurde, das wiederum von den Vereinigten Staaten von Amerika überholt wurde. Es heißt oft, das Land wäre das mächtigste, das die größte Eisenproduktion habe. Wenn das auch nicht buchstäblich zu nehmen ist, so darf man doch sagen, daß diese Behauptung der Wahrheit sehr nahekommt. Die Eisenproduktion betrug im Jahre 1907 folgende Mengen in Millionen Tonnen:

Vereinigte Staaten . . .	26,2	Rußland	2,8
Deutschland	13,0	Belgien	1,4
Großbritannien	10,0	Österreich . . .	1,4
Frankreich	3,6	Schweden . . .	0,6

Wie sich die Verhältnisse weiter entwickelt haben und welche Veränderung in den kriegführenden Staaten darin eingetreten ist, erhellt aus folgender Zusammenstellung:

	1907	1910	1913	1916	1920
Vereinigte Staaten	26,2	27,3	31,0	39,5	38,0
Deutschland . .	13,0	14,8	19,3	13,0	6,2
Großbritannien .	10	—	10,7	9,0	7,8

Während die Vereinigten Staaten im Jahre 1913 46,3 Prozent der Eisenproduktion der fünf in dieser Beziehung in erster Linie stehenden Länder, nämlich die Vereinigten Staaten, Deutschland, England, Frankreich und Belgien, hatten, war diese Ziffer in 1920 auf 66,8 Prozent gestiegen. Dies beruht auf dem Rückgang der europäischen Produktion, die in 1920 um 13,2 Millionen Tonnen gegen 1913 gesunken war.

Die Weltproduktion an Eisen war im Jahre 1500 ungefähr 0,05, 1600 ungefähr 0,07, 1700 etwa 0,1 und 1750 etwa 0,2 Millionen t. 1800 stieg sie auf 0,8, 1825 auf 2, 1850 auf

4,8, 1870 auf 11,6, 1890 auf 27,9, 1900 auf 41,2, 1907 auf 61,0 und 1912 auf 72 Millionen t. Das Wachstum war unerhört rasch und es entstand die Befürchtung, daß die Eisenerze in Kürze erschöpft sein würden. Auf dem elften internationalen Geologenkongreß in Stockholm 1910 wurde darüber verhandelt und Professor H j. S j ö g r e n gab eine Übersicht über die damit zusammenhängenden Untersuchungen. Er kam zu dem Resultat, daß die bekannten anwendbaren Eisenerze 10 000 Millionen t Eisen enthielten. Bei dem jetzigen Verbrauch würde diese Menge etwa nur 140 Jahre reichen. Da aber der Verbrauch stark im Steigen sei, müßte man diese Zahl herabsetzen und die Schätzung dürfte nicht einmal ein Jahrhundert erreichen; aber man kennt noch nicht alle Eisenerzlager, der größte Teil derselben ist wahrscheinlich noch unbekannt. Aus hier nicht anzuführenden Gründen berechnet S j ö g r e n, daß die best durchforschten Weltteile, nämlich Europa mit Ausnahme einiger Balkangegenden, die Vereinigten Staaten und Japan bekannte Eisenerzvorkommen mit einem Gehalt von 7000 Millionen t Eisen und wahrscheinlich eine siebenmal so große Menge an Reserven besitzen. Kommen in den anderen, wenig durchforschten, Weltteilen Eisenerzlager ebenso häufig vor, so würde wahrscheinlich der auf der ganzen Erde vorhandene Eisenvorrat einen Zugang von etwa 425 000 Millionen t bedeuten. Diese Berechnung ist doch äußerst unsicher und man muß daher sagen, daß die Frage nach Versorgung der Welt mit Eisen ebenso Besorgnis erregend ist wie die nach der Versorgung mit Steinkohle. Es wird deshalb vielfach davon gesprochen, daß die Menschheit bald aus dem Zeitalter der Schwermetalle in dasjenige der leichten Metalle hineintreten muß. Die leichten Metalle, vor allem Aluminium und seine Legierungen, sollten dann an Stelle der schweren Metalle, besonders des Eisens und seiner Legierungen (die Stahlsorten) treten.

Aus dem Obigen folgt, daß die Menschheit sich in einer verhältnismäßig nicht zu fernen Zeit mit weit ärmeren und minder wertvollen Eisenerzen wird begnügen müssen, als ihr jetzt zu Gebote stehen. Solches arme Eisenerz ist in Europa die in Lothringen und Luxemburg vorkommende „Minette". Ohne Zweifel ist der Gedanke an Landerwerb in diesen Gegenden mit ein Antrieb zu dem gewaltigen, jüngst beendigten Weltkrieg gewesen. Man sagt auch, und nicht ohne Grund, daß der Hunger nach Eisenerzen die Hauptursache der Marokkokrise, die im Jahre 1904 den Weltkrieg zu entzünden drohte, gewesen sei. Ungeheure Lager von geringhaltigen Eisenerzen (Magnetit und Roteisenstein führend) sind in den Vereinigten Staaten, in Brasilien, im mittleren und südlichen Afrika und in Indien vorhanden. In den Tropen sind Lateriterze sehr verbreitet.

Das Vorkommen reicher Erze von mehr als 60 v. H. Eisengehalt ist sehr beschränkt. Soweit jetzt Schätzungen möglich sind, könnte es bis 850 Millionen t gehen, aber man hat Ursache anzunehmen, daß nähere Untersuchungen wohl zur Vergrößerung dieser Zahl führen werden, etwa auf äußerst 1300 Millionen t dieses kostbaren Materials, dessen Preis infolge der geringen Zufuhr in kurzer Zeit wohl stark in die Höhe gehen wird. Schweden erfreut sich des außerordentlichen Vorzugs, zwei Drittel von der bekannten Menge dieses Schatzes zu besitzen. Der größte Teil davon ruht in den Erzlagern der lappländischen Distrikte.

Der alchemistische Traum von der Metallverwandlung ist aus der Wahrnehmung entsprungen, daß die Metalle durch Behandlung mit fremden Stoffen andere Eigenschaften erhalten. Diese Veränderungen entstehen infolge der Aufnahme kleiner Mengen dieser fremden Stoffe seitens des damit behandelten Metalls. Ganz besonders waren es die Veränderungen der Farbe, die die Aufmerksamkeit der Alchemisten auf sich zogen. Sie hatten, wie schon oben er-

wähnt, gesehen, daß das rote Kupfer durch Aufnahme verhältnismäßig kleiner Mengen Zink goldgelb wird — es entsteht Messing — und daß es durch sehr geringe Mengen von Arsenik silberweiß wird, und sie hielten das für Beweise der Veredelung des Kupfers. Wir beschäftigen uns viel mehr mit anderen Eigenschaften der Metalle, wie Schmiedbarkeit, Gußfähigkeit, Dehnbarkeit, Härte, Elastizität, Festigkeit, elektrische Leitfähigkeit und magnetische Eigenschaften. Der große Wert der Bronze beruht auf ihrer Eignung zum Guß und ihrer Härte, Eigenschaften, die der verhältnismäßig geringe Zusatz von Zinn dem weichen Kupfer verleiht. Mitunter sind aber auch solche geringe Beimengungen als Verunreinigungen sehr schädlich. Ein geringer Phosphorgehalt macht das Eisen kaltbrüchig, d. h. brüchig durch Schlag oder Stoß bei gewöhnlicher Temperatur. Ein kleiner Schwefelgehalt macht es rotbrüchig, zerbrechlich beim Schmieden oder Walzen in Rotglut. Diese letztere schädliche Eigenschaft kann durch einen Zusatz von Mangan beseitigt werden. Der hohe Stand der schwedischen Eisen- und Stahlindustrie im achtzehnten Jahrhundert beruhte auf dem geringen Phosphorgehalt der angewandten Erze und dem Gebrauch der nur sehr wenig Schwefel enthaltenden Holzkohle zum Niederschmelzen, wodurch ein vorzügliches höchst wertvolles Eisen gewonnen wurde, während die anderwärts dazu verwandte Steinkohle durch ihren Schwefelgehalt das Eisen schädigte. Vergebens bemühten sich französische Metallurgen, darunter der berühmte Physiker Réaumur, dieser Schwierigkeit in der französischen Stahlindustrie abzuhelfen. Das Ausland war auf die Verwendung schwedischen Eisens angewiesen, wenn es sich um die Herstellung feiner Erzeugnisse handelte. Nun ist man dieser Schwierigkeit Herr geworden und die große Zeit der schwedischen Eisenindustrie

ist vorüber. Jedoch bewahrt das schwedische Eisen eine Rangstellung bei Darstellung feinster Eisenwaren.

Das direkt aus dem Hochofen hervorgehende Eisen ist das Roheisen, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen 2,7 bis 4 v. H. beträgt. Es enthält auch 2—3 v. H. Silizium, das die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen vermindert, und das hat zur Folge, daß sich beim Erstarren des geschmolzenen Eisens ein Teil des Kohlenstoffs in Gestalt feiner Graphitkörner ausscheidet. Hierdurch entsteht das graue Gußeisen. Das Mangan verhält sich in entgegengesetzter Weise. Bei geringem Siliziumgehalt oder bei Anwesenheit von Mangan bildet sich das sog. weiße Roheisen, das seinen Kohlenstoff auch nach dem Erstarren behält. Dieses Eisen ist sehr hart und kann im Gegensatz zum grauen Roheisen nur sehr schwer mit der Feile bearbeitet werden. Es ist auch schwerer schmelzbar und darum nicht so leicht zu gießen wie dieses. Außer den genannten Beimengungen enthält das Roheisen auch Phosphor und Schwefel, die die guten Eigenschaften des Gußeisens nicht in nennenswerter Weise beeinträchtigen, ja in gewissem Sinne sogar günstig wirken.

Soll nun Schmiedeeisen oder Stahl aus dem Gußeisen gemacht werden, so muß dessen Kohlenstoffgehalt vermindert werden. Dies geschieht durch das sog. „Frischen", bei dem Mangan, Kohlenstoff und Silizium verbrennen. Sollen auch Phosphor und Schwefel entfernt werden, so muß dabei die Schlacke „basisch" gehalten werden, d. h. sie darf nur wenig Kieselsäure, dafür aber um so mehr Kalk oder Eisenoxydul enthalten. Bei dem Bessemerverfahren wird der Konverter, in dem das Frischen vor sich geht, mit einem Kalkfutter ausgekleidet. Die basische Schlacke bindet dann die durch die Oxydation entstehende Phosphor- und Schwefelsäure. Da größere Beimengungen von Schwefel hierbei nur sehr schwer zu entfernen sind, so

wird in solchen Fällen die Schlacke schon im Hochofen basisch gehalten und die Temperatur gesteigert, damit hier schon der größte Teil davon ausgeschieden wird. Da die Phosphorsäure von großer Wichtigkeit für die Ernährung der Pflanzen ist, so wird die hierbei abfallende Schlacke als ein sehr wertvolles Düngemittel verwendet.

Treibt man das Frischen nur bis zu einer gewissen Grenze, so kann man den Kohlenstoff im Eisen gerade in solchem Maße belassen, daß man Stahl erhält. Andrerseits kann Stahl gewonnen werden, wenn man dem Schmiedeeisen die nötige Menge Kohlenstoff zuführt.

Es bleibt uns noch übrig, einiges über die Legierungen des Eisens zu sagen. Eine Legierung von Eisen mit Silizium, das sogenannte Ferrosilizium, wird als Zusatz zu dem Roheisen angewandt, um daraus ein gutes Gußeisen zu gewinnen. Das Silizium nimmt die im Roheisen noch übrig gebliebenen Spuren von Oxyden (Kohlenoxyd) weg, die Blasenbildungen in den Gußstücken veranlassen. Ein sehr guter Stahl für Schneidewerkzeuge enthält 1,28 v. H. Silizium, 1,2 v. H. Kohlenstoff und 0,91 v. H. Mangan. Ein geringer Siliziumgehalt wird als vorteilhaft für bessere Gußwaren gehalten und wird darum oft für Stahl zu Kanonenguß vorgeschrieben. So enthält z. B. der für Geschützrohre verwendete Kruppsche Tiegelguß-Stahl 0,25 bis 0,4 v. H. davon.

Von Wittenström ist Aluminium anstatt des Siliziums in Gußwaren vorgeschlagen worden. Allzugroße Zusätze von Silizium und besonders von Aluminium sind schädlich und sind darum zu vermeiden. Gelegentlich seiner umfassenden Untersuchungen über Eisenlegierungen hat Hadfield verschiedene Proben von aluminium- und siliziumhaltigem Eisen an Prof. Barrett gesandt, der sie in Gemeinschaft mit Brown auf ihre elektrischen und magnetischen Eigenschaften untersuchte. Es wurde gefunden, daß ein Eisen

mit einem Aluminiumgehalt von 2,25 v. H. die geringste Hysteresis unter allen untersuchten Eisensorten hatte, dieselbe war nur $^2/_3$ von der Hysteresis des besten schwedischen weichen Eisens. Da die Hysteresis in elektrischen Maschinen, besonders in Transformatoren, Verluste verursacht, so wird durch den Gebrauch dieser Eisensorte zum Bau solcher Maschinen eine große Ersparnis erzielt. Der Wert dieser Legierung wird noch durch ihren sehr großen Widerstand, der das Zustandekommen der sog. Foucaultschen Ströme, die ebenfalls Energieverluste verursachen, verhindert, bedeutend erhöht. Auch durch ihre hohe magnetische Permeabilität, die diejenige des weichen Eisens übertrifft, gestattet sie die Anwendung kleinerer Eisenkerne in den Elektromagneten, als sie bei weichem Eisen nötig sind. Nicht ganz so vorzüglich, aber ziemlich ähnliche Eigenschaften hat eine Legierung von Eisen mit 2,5 v. H. Silizium und es haben darum diese beiden Legierungen — zuerst in den Vereinigten Staaten von N.-A. — eine weitverbreitete Anwendung beim Bau von elektrischen Maschinen gefunden.

Ein Gehalt an Arsen ist ebenso schädlich für das Eisen wie ein Gehalt an Phosphor.

Einen besonders großen Wert hat der Manganstahl. Im Jahre 1773 hat Rinman gefunden, daß ein Zusatz von Mangan die magnetischen Eigenschaften des Stahls vernichtet. Einen Manganstahl von geringerem Mangangehalt brachte zuerst im Jahre 1876 Henderson in Glasgow in den Handel. Fast zur selben Zeit untersuchte der Franzose Brustlein Manganstahle von hohem Gehalt und fand, daß dieselben merkwürdige Eigenschaften besäßen. Er fand sie so hart, daß er glaubte, sie würden nicht mechanisch bearbeitet werden können und er sprach ihnen darum keinen praktischen Wert zu. Inzwischen zeigte Hadfield jedoch, daß das Maximum der Härte bei einem Gehalt von 5 bis 6 v. H.

Mangan einträte. Wird der Mangangehalt vermehrt, so sinkt die Härte, bis sie sich einem Minimum nähert, worauf sie wieder ansteigt, doch ohne bei einem Gehalt von 22 v. H. denselben Grad wie bei 5 v. H. zu erreichen, und es ist der hochprozentige Stahl mit einem Gehalt von ungefähr 12 v. H. Mangan, der die vorteilhaftesten Eigenschaften besitzt. Daß dieser Stahl keine magnetischen Eigenschaften hat, erklärt sich aus folgenden eigentümlichen Verhältnissen.

In der Weißglut sind Stahl und Eisen nahezu unmagnetisch. Während der Abkühlung erglühen sie wieder von selbst bei ungefähr 760°. Man nennt diese Erscheinung Rekaleszens, sie zeigt eine chemische Umsetzung im Eisen an, bei welcher es starke magnetische Eigenschaften erhält. Bei dem Manganstahl bleibt die Rekaleszens aus; das Eisen in demselben bleibt also in demselben unmagnetischen Zustand wie in der Weißglut. Auch die elektrische Leitfähigkeit dieses Manganstahls ist ganz gering; sie beträgt etwa $^1/_8$ von der des gewöhnlichen Stahls und $^1/_{50}$ derjenigen des Kupfers.

Zum weiteren Verständnis dieser Eigentümlichkeiten des Manganstahls, die sich, wie wir noch sehen werden, auch bei gewissen Nickelstahlen finden, seien noch die Umwandlungen des Eisens bei dessen Abkühlung kurz erwähnt. Reines Eisen schmilzt bei 1520°. Gehen wir von festem Eisen bei einer Temperatur dicht unter dem Schmelzpunkt aus, so zeigt sich eine Umwandlung bei 1420°, die durch einen verzögerten Gang der Abkühlung angedeutet wird, wie Tammann nachgewiesen hat, sowie auch durch eine Veränderung der magnetischen Eigenschaften, wie aus den Versuchen von Curie, Ruer und Schüz hervorgeht. Bei dem weiteren Niedergang der Temperatur treten, wie es aus den Veränderungen der Eigenschaften des Eisens hervorgeht, zwei Umwandlungen ein, und zwar eine bei

898° und eine bei 767°. Wird das Eisen wieder erhitzt, so gehen die Umwandlungen bei 767° und bei 910° wieder zurück und es tritt der frühere Zustand wieder ein. Man bezeichnet die Umwandlung bei 767° als reversibel, die bei 898°, resp. bei 910° als irreversibel, da dieselbe bei verschiedenen Temperaturen eintritt, je nachdem diese im Ansteigen oder im Sinken sind. Wird nun Kohlenstoff ins Eisen eingeführt, so zeigt sich bei einer etwas niedrigeren Temperatur ein neuer Umwandlungspunkt, aber gleichzeitig beginnen die beiden andern Umwandlungspunkte sich einander zu nähern, so daß sie bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,4 v. H. bei 767° zusammenfallen. Unter dieser Temperatur hat das Eisen magnetische Eigenschaften, über derselben keine. Wird der Kohlenstoffgehalt vermehrt, so fallen bei 0,8 v. H. alle drei Punkte zu einem einzigen bei 695° liegenden zusammen. Wird nun auch noch Mangan oder Nickel zugesetzt, so sinkt diese Umwandlungstemperatur und wird in hohem Grade irreversibel, so daß die Legierungen bei einem Gehalte von 12 v. H. Mangan oder 25 v. H. Nickel beinahe unmagnetisch bleiben, auch wenn sie auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt werden.

Die Härtung (in Wasser) wirkt auf diesen letztgenannten Manganstahl ganz anders als auf den gewöhnlichen Stahl, der dadurch spröder wird. Infolgedessen steigt die Dehnbarkeit des Manganstahls durch die Härtung von etwa 3 bis 40 v. H. bis etwa 40 bis 50 v. H., bevor Bruch eintritt. Durch einen Nickelzusatz zu diesem Stahl kommt man bis zu 60 bis 70 v. H. Hierdurch wird eine hochgradige Bruchfestigkeit dieses Stahls gegen Stöße erzielt, während anderseits seine große Härte ihm eine bedeutende Widerstandskraft gegen Abnutzung verleiht. Alle diese Eigenschaften haben die Anwendung dieses Stahles zu Maschinenteilen, die starker Beanspruchung unterliegen, außerordentlich ge-

fördert, auch zu Eisenbahnschienen auf stark belasteten Strecken wird er verwendet.

Auch die Eisennickellegierungen haben höchst beachtenswerte und wertvolle Eigenschaften. Die ersten derartigen Legierungen sind schon 1882 von Stodart und Faraday hergestellt worden. Seit 1885 wurden sie in Frankreich fabrikmäßig erzeugt. 1889 wies Riley auf die außerordentlich wertvollen mechanischen Eigenschaften des mit einem Gehalt bis zu 49 v. H. an Nickel versehenen Stahles hin. In demselben Jahre fand Hopkinson, daß ein Stahl mit 25 v. H. Nickel von gewöhnlicher Temperatur bis zu 700—800° fast unmagnetisierbar sei und auch keinerlei Rekaleszens bei der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur erleide. Würde der Stahl aber weiter abgekühlt, so erhielte er unter 0° magnetische Eigenschaften, die bei —50° schon stark ausgeprägt seien. Beim Wiederaufwärmen bis zu 580° behielt der Stahl diese Eigenschaften bei, verlor sie aber da und erhielt sie nicht wieder bei der Abkühlung auf Zimmertemperatur. Der Stahl erscheint also bei gewöhnlicher Temperatur in zwei Modifikationen, in einer magnetischen und einer unmagnetischen.

Eine von Hadfield eingesandte Stahlprobe mit 25 v. H. Nickel, 5 v. H. Mangan und 0,6 v. H. Kohlenstoff, Rest Eisen, besaß nach Barett und Brown den geringsten Leitungswiderstand unter allen bis dahin untersuchten Eisenlegierungen. Das elektrische Leitungsvermögen dieses Stahls war nämlich $^1/_{60}$ von demjenigen des Kupfers. Hopkinson fand das elektrische Leitungsvermögen eines 25prozentigen Nickelstahls bei 180° = 19200 im magnetischen und dagegen nur = 13900 im nichtmagnetischen Zustande. Zum Vergleich sei angeführt, daß ganz reines Eisen nach Benedicks ein Leitungsvermögen 130000 hat, während die Zahl für Gußeisen ungefähr 24000 und für gewöhnlichen Stahl gegen 30000 ist. Die beiden letzteren Zahlen

sind je nach der Zusammensetzung des Eisens stark schwankend.

Die Leitfähigkeit des Quecksilbers ist = 600000 bei 18° C. Nach Burgess und Aston ist die Leitfähigkeit eines ungefähr 34prozentigen Nickelstahls, entsprechend der Formel Fe_2Ni, die schwächste, etwa 11600. Diese Legierung Fe_2Ni scheint daher eine wirkliche chemische Verbindung zu sein, und das geht auch aus dem magnetischen und thermischen Verhalten dieser Stahle hervor, das zuerst von Osmond und Weiß und nachher von Guertler und Tammann untersucht worden ist, sowie aus den von Chevenard ausgeführten Untersuchungen über deren Dichte, welche noch eine Verbindung $FeNi_2$ andeuten. Festigkeit und Elastizitätsgrenze haben ein Maximum bei ungefähr 18 bis 20 v. H. Nickel, wo die erstere etwa 5,3mal und letztere etwa 9mal diejenige des Eisens übertrifft. — Der Kohlenstoffgehalt war in diesen Fällen ständig 0,2 v. H. 1895 fand Guillaume, daß der Ausdehnungskoëffizient von etwa 30prozentigem Nickelstahl sehr gering sei — zwischen 0° und 38° — nur ungefähr $^1/_3$ der Ausdehnung des Platins, das den geringsten Ausdehnungskoëffizienten unter allen Metallen besitzt. Am geringsten ist die Ausdehnung bei ungefähr 34 v. H. Nickelgehalt, entsprechend Fe_2Ni, er beträgt hier nur $^1/_7$ von dem des Platins. Durch Zusatz von einem Prozent Chrom gelang es Guillaume, Legierungen zu erhalten, die sich beim Erwärmen zusammenzogen; dieselben enthielten ungefähr 40 v. H. Nickel. Dadurch ist es möglich gemacht, Drähte oder Bänder herzustellen, die ihre Länge bei Temperaturveränderungen nicht verändern. Man benutzt solche nach dem Vorschlage von Jäderin zur Anfertigung von geodätischen Meßbändern. Auch für Uhrpendel werden solche Legierungen benutzt.

Die Elastizität eines Metalls nimmt allgemein mit steigender Temperatur ab. Nach Guillaume verhält sich Nickelstahl umgekehrt im Bereiche der irreversiblen Umwandlung zwischen den beiden Modifikationen. Es beruht dies vermutlich auf einer langsam vor sich gehenden Umwandlung. Dadurch entsteht die Möglichkeit, Federn herzustellen, die ihre Elastizität nicht merkbar mit der Temperatur ändern. Solche Federn werden zu den Unruhen in Präzisionschronometern angewandt. Das bei der Erwärmung sich nicht ausdehnende Metall wird „Invar" (unveränderlich) genannt. Es enthält ungefähr 36 v. H. Nickel, 0,5 v. H. Kohlenstoff und 0,5 v. H. Mangan. Bei Temperaturen unter 200° C verändert es sich langsam und es wird daher durch eine Zeitlang fortgesetztes gelindes Erwärmen „gealtert". Es läßt sich schmieden, walzen, feilen und zu Draht ausziehen und nimmt eine gute Politur an. Es wird von Feuchtigkeit wenig angegriffen, rostet also nur wenig. Wegen all dieser wertvollen Eigenschaften wird es in großem Maßstabe hergestellt. Auf dem Gebiete der Nickelstahlerzeugung hat sich die Commentry-Fourchambault-Gesellschaft die größten Verdienste erworben. Sie hat auch Guillaume bei seinen Untersuchungen unterstützt.

Nickelstahl mit 0,8 v. H. Kohlenstoff und mit weniger als 5 v. H. Nickel zeichnet sich durch eine hohe Elastizitätsgrenze und große Festigkeit aus. Er wird zu Panzerplatten, Geschützen, starken Achsen, Automobilteilen und ähnlichen Stahlkonstruktionen verwandt. Bei einem höheren Nickelgehalt — 5—15 v. H. — nimmt die Elastizität und Festigkeit ab, während die Härte zunimmt. Der Stahl läßt sich gut polieren und widersteht der Oxydation. Er ist elastischer und fester als der gewöhnliche Stahl und wird diesem vorgezogen.

Bei einem Nickelgehalt über 15% verträgt der Stahl starke Formveränderungen ohne zu brechen. Solche Stahle

werden zu Maschinenteilen genommen, die starken Stößen ausgesetzt sind. Zu dieser Gruppe gehören „Invar“ und solche Metalle, die sich durch geringe Volumenveränderung bei Temperaturveränderung und besonderes Elastizitätsverhalten auszeichnen. Man verwendet Invar außer zu Gradmessungsbändern auch zu solchen anderen Instrumenten, bei denen eine unveränderliche Länge von Wichtigkeit ist, wie zu Maßstäben, Chronometer-Balancierrädern und zu Heizröhren in Röhrenkesseln. Eine Legierung mit 46 v. H. Nickel hat denselben Ausdehnungskoëffizienten wie Platin und wird deshalb „Platinit“ genannt. Sie wird an Stelle des teuern Platins in den Glühlampen verwandt, auch zur Einfassung der Linsen in optischen Instrumenten wird sie gebraucht. Der große elektrische Widerstand des 25prozentigen Nickelstahls und seine geringe Temperaturveränderung machen ihn zur Herstellung von elektrischen Widerständen geeignet. Alles in allem genommen muß man sagen, daß den Nickelstahlen eine sehr große Bedeutung zukommt, sowohl in industrieller als auch in wissenschaftlicher Hinsicht.

Ein Zusatz von Chrom erhöht die Härte des Stahls bedeutend, vermindert aber dessen Schmiedbarkeit und Schweißbarkeit. Darum verwendet man Chromstahle zu Projektilen, die ein großes Durchschlagsvermögen besitzen, zu Schneidewerkzeugen und zu solchen Artikeln, die einer starken Abnutzung unterworfen sind. Auch Schutzschirme an Geschützen, Stahlhelme, Harnische und Panzer für Kriegsschiffe werden daraus gemacht. Diese Stahle übertreffen den Wolframstahl hinsichtlich der Preisbilligkeit und der Stärke, sie können aber nur in den wenigsten Fällen mit den Manganstahlen konkurrieren.

Stahle mit über 10 v. H. Chrom rosten nur sehr wenig. In den Werken von Krupp stellte man zwei Stahlsorten dar, die mit V. 1. M. und V. 2. A. bezeichnet wurden. Sie be-

sitzen eine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe. Sie wurden dem Rosten in feuchter Luft während 30 Tagen oder in Seewasser ausgesetzt oder in 10proz. Salpetersäure während 14 Tagen aufbewahrt. In derselben Weise wurden gewöhnliches Gußeisen und Nickelstahle mit 9 bzw. 25 Proz. Nickel behandelt. Die verschiedenen Metalle waren in gleichen Stücken dargestellt. Wenn man die Angreifbarkeit des Gußeisens mit der Ziffer 100 bezeichnet, so wird diejenige der anderen Metalle durch folgende Ziffern wiedergegeben:

	Luft	Seewasser	Salpetersäure
Gußeisen	100	100	100
Nickelstahl (9 v. H. Ni) . .	70	79	97
„ (25 „ „ Ni) . .	11	55	69
V. 1. M.	0,4	5,2	—
V. 2. A.	0	0,6	0

Während des Krieges wurde V. 1. M. für Unterseeboote und Geschütze verwendet, V. 2. A. in der Salpeter- und Salpetersäure-Industrie. Sie finden große Anwendung für Turbinenschaufeln, Ventile, Kolbenstangen und andere Maschinenteile, für chirurgische und zahnärztliche Instrumente, für Gebißplatten und in allen Zweigen der chemischen Industrie.

Die V. 1. M.-Stahle werden bei schneller Abkühlung von 1200° sehr hart und unbearbeitbar, durch Glühen bei Rotglut werden sie dagegen weich und leicht zu bearbeiten. Sie sind magnetisch, die V. 2. A.-Stahle dagegen unmagnetisch. Diese bleiben bei Abkühlung von 1200° sehr zähe und besitzen große Dehnbarkeit und können leicht bearbeitet werden.

Ähnlich wie die V. 1. M.-Stahle verhalten sich Legierungen, die 10 bis 15 v. H. Chrom und 1 bis 3 v. H. Nickel enthalten, während der V. 2. A.-Stahl einer Gruppe von Legierungen mit 18 bis 25 Proz. Chromgehalt und 6 bis 10 Proz.

Nickel angehört, die ähnliche Eigenschaften wie V. 2. A. aufweisen.

Stahle mit viel Wolfram — mindestens 10 v. H. — sind außerordentlich hart, aber auch brüchig und können darum nicht zu Werkzeugen genommen werden, die Stöße auszuhalten haben. Sie sind jedoch durch die vorzügliche Eigenschaft der aus ihnen hergestellten Werkzeuge, bei hoher Temperatur nichts von ihrer Härte und Schärfe einzubüßen, unübertrefflich. Sie leisten vorzügliche Dienste in Fräs- und Bohrmaschinen, wo sie ein rasches Arbeiten trotz der dabei eintretenden Erhitzung gestatten. Man nennt die Wolframstahle darum „Schnellbohrstahle". Sie enthalten gewöhnlich ein wenig Chrom — 3 bis 4 v. H. — und gegen 1 v. H. Vanadium. Dieser Stahl, der in der mechanischen Industrie Epoche gemacht hat, ist von den Amerikanern White und F. W. Taylor, dem Begründer des sog. Taylorsystems, erfunden worden.

Stahle mit über 3 v. H. Molybdän besitzen ähnliche Eigenschaften wie die Wolframstahle. Sie sind weniger brüchig, aber im allgemeinen teuerer als diese.

Molybdän und Wolfram stehen sich auch in chemischer Hinsicht nahe, sie gehören mit dem Uran zur Gruppe der Chrommetalle. Während des Krieges ist in manchen Ländern das Wolfram so teuer geworden, daß man es durch Molybdän hat ersetzen müssen.

Nächst dem Eisen ist das Kupfer das wichtigste Metall. Es währte nicht lange, bis man herausfand, daß ein Zusatz von Zinn (bis zu 10 v. H.) die Festigkeit und die Härte und damit auch die Verwendbarkeit des Kupfers zu Werkzeugen erhöhte. Diese Legierung, die Bronze, zeichnet sich übrigens auch dadurch aus, daß sie sich weit besser gießen läßt und leichter schmelzbar ist als das reine Kupfer. — Es ist eine allgemeine Erscheinung, daß fremde Zusätze den Schmelzpunkt erniedrigen. Was den Guß von unvermischtem

Kupfer erschwert, ist dessen Eigenschaft, im geschmolzenen Zustand Gase zu absorbieren: Sauerstoff, Kohlenoxyd und schweflige Säure, die beim Erstarren entweichen und das Metall porös machen, was eben durch den fremden Zusatz verhindert wird. Durch langsame Abkühlung wird Bronze gehärtet, rasche Abkühlung macht sie im Gegenteil weich und schmiedbar. Die große Verwendbarkeit der Bronze ist allgemein bekannt. Die ältesten Werkzeuge aus der Bronzezeit enthalten vergleichsweise wenig Zinn. Dieser Gehalt stieg schließlich bis zu 10 v. H. an, wie er auch jetzt bei dem Geschützguß üblich ist. Die allerältesten Bronzen enthalten oft große Mengen anderer Metalle, besonders Blei, aber auch Antimon, Arsenik und Eisen, während die Menge des Zinns nur gering ist und zuweilen auch gar keins vorhanden ist.

Glocken müssen aus einem härteren Metalle bestehen, um den Schlag des Klöppels auszuhalten. Dagegen braucht ihre Festigkeit nicht sehr groß zu sein. Man verwendet für den Glockenguß eine Bronze mit 20 und auch 23 v. H. Zinn. Einen noch höheren Gehalt hat das im Altertum und noch jetzt im Morgenlande zu Spiegeln benutzte Metall (gegen 33 v. H.). Dessen Hauptvorzüge bestehen darin, daß es gut polierbar ist und nicht leicht zerkratzt oder geritzt wird, was von der Härte bedingt wird. Ein geringer Zusatz von Blei oder Antimon soll vorteilhaft sein. Das Spiegelmetall wurde zur Römerzeit hauptsächlich in Brundusium — jetzt Brindisi — hergestellt. Daher stammt der Name „aes brundusinum", brundusinisches Kupfer, für dasselbe, woraus das Wort Bronze entstanden ist. Die verbreitetste Anwendung findet die Bronze in der Herstellung der Scheidemünzen und im Kunstguß. Das Metall der deutschen sog. Kupfermünzen besteht aus 95 v. H. Kupfer, 4 v. H. Zinn und 1 v. H. Zink. Die Zusätze bezwecken Erhöhung der Härte und des Widerstandes gegen Beschädigung. Die seit der Antike ange-

wandte Kunstbronze muß leicht schmelzbar sein, die Form gut ausfüllen und keine Neigung zur Blasenbildung haben, sie muß sich auch leicht bearbeiten lassen und den atmosphärischen Einwirkungen gut widerstehen. In letzterer Hinsicht wird verlangt, daß ihre Verfärbung angenehm für das Auge sei. Aus diesem Grunde verbietet sich ein Gehalt an Zink in größerer Menge, und noch mehr ein solcher an Arsenik in der Kunstbronze. Der Kupfergehalt beträgt gewöhnlich ungefähr 86 v. H., Zinn 7 v. H., Rest: Zink und Blei in etwa gleicher Menge. Im Maschinenbau bildet die Bronze das Lagermetall. Dasselbe enthält 7 bis 8 mal soviel Kupfer als Zinn und wechselnde Mengen Zink bis zu 8 v. H., je nach der Benutzungsweise. Das Zink vermindert die Härte. Öfters wird der Lagerbronze eine kleine Menge Mangan beigegeben (höchstens 1,5 v. H.), wodurch Oxyde des Zinns und Kupfers entfernt werden und die Festigkeit erhöht wird. Wird der Mangangehalt gesteigert, so wächst die Festigkeit und die Masse erhält eine weiße, etwas ins rötliche gehende Farbe und wird gut polierbar. Öfters werden Legierungen von Kupfer, Zink und Mangan an Stelle von Neusilber angewandt.

Das Mangan kann durch Phosphor ersetzt werden, der ebenfalls die Oxyde beseitigt. Da der Phosphor die Festigkeit der Bronze herabsetzt, so muß dessen Menge so abgepaßt werden, daß gerade der Sauerstoff der während des Schmelzens gebildeten Oxyde weggenommen wird. (Man verwendet dazu eine 10 v. H. Phosphor enthaltende Kupferlegierung). Das so erhaltene Produkt wird Phosphorbronze genannt, es zeichnet sich durch seine große Dehnbarkeit aus. Es wird zu Maschinenteilen genommen, die einer starken Abnutzung ausgesetzt sind, oder zu solchen, die in Berührung mit Seewasser kommen, von dem es weit weniger angegriffen wird als Eisen oder Stahl (vgl. jedoch S. 90).

Eine Legierung, die hauptsächlich aus Kupfer (50 bis 70 v. H.) und Zink (20—30 v. H.) und 10—25 v. H. Nickel besteht, ist das Neusilber; sie stammt aus China, wo sie Pakfong genannt wird, und dient zur Herstellung von sonst aus Silber verfertigten Gegenständen, da sie diesem an Farbe ziemlich gleicht. Sie hat indessen einen geringeren Glanz als das Silber, und auch das Weiß ist nicht ganz rein, sondern etwas gelblich, besonders wenn der Nickelgehalt im Vergleich zum Kupfergehalt gering ist. Man kann darum nicht gut mehr als das Vierfache vom Nickel an Kupfer verwenden. Ein Zusatz von Eisen, oder noch besser Kobalt, macht das Neusilber weißer. Das Neusilber verändert seinen elektrischen Leitungswiderstand nur unbedeutend mit der Temperatur und wird darum zur Herstellung von Leitungswiderständen benutzt. Neuerdings wird es zu diesem Zwecke durch andere Legierungen ersetzt, deren wichtigsten: das Manganin (84 v. H. Kupfer, 4 v. H. Nickel und 12 v. H. Mangan), das Konstantan (58 v. H. Kupfer, 41 v. H. Nickel und 1 v. H. Mangan) und das Nickelin (54 v. H. Kupfer, 25 v. H. Nickel und 20 v. Zink) sind. Während der elektrische Widerstand bei reinen Metallen von nahe 0° C an für jeden Grad um 4000 Millionstel steigt, beträgt die Änderung für Neusilber nur 370, Nickelin 200, für Konstantan bloß 30 und für Manganin noch weniger, nämlich 20 Millionstel für jeden Temperaturgrad. In der stark anwachsenden elektrischen Industrie haben darum die beiden letztgenannten Legierungen eine große Verwendung gefunden.

Eine Kupferlegierung, die schon im Altertum bekannt war und geschätzt wurde, ist das Messing, worin Zink der zweite Bestandteil ist. Je mehr Zink zugesetzt wird, desto mehr geht die rote Kupferfarbe ins Goldgelbe über. Übersteigt der Zinkgehalt 50 v. H., so wird die Farbe weißlich — weißes Messing. Auch die Härte erhöht sich und

die Festigkeit, aber die Dehnbarkeit nimmt ab mit dem steigenden Zinkgehalt. Das Messing eignet sich vorzüglich zum Guß und wird darum und wegen seines größeren Widerstandes gegen die oxydierende Einwirkung der Luft und gegen Abnutzung anstatt des Kupfers zu Maschinenteilen, Kochgefäßen, Patronenhülsen, Tafeln, Röhren und Draht verwendet. Die goldgelbe Farbe und der große Glanz machen es für Gegenstände zur Ausschmückung und Verzierung geeignet. Wird das Messing eine ganz kurze Weile in Salpetersäure getaucht und dann poliert, so erhöht sich sein Goldglanz. Aus Messing mit 15 v. H. Zink wird unechtes Blattgold und Farbbronze gemacht.

Geht der Zinkgehalt im Messing unter 35 v. H. herab, so kann es, aber nur bei niedriger Temperatur, nicht in der Wärme, gewalzt, gezogen usw. werden. Eine Legierung mit 40 v. H. Zink, Neumessing genannt, läßt sich in der Wärme bearbeiten und ist in große Aufnahme, namentlich zur Herstellung von Bekleidungsplatten für Schiffe, gekommen. Man kann auch durch Zusatz von einigen Prozenten Aluminium ein ähnliches Produkt erzielen. Man nennt derartige Legierungen Aluminiummessing. Aluminiumbronze besteht aus Kupfer mit 5—10 v. H. Aluminium. Sie ist recht hart und streckbar und läßt sich bei Rotglut schmieden, ist von schöner goldgelber, an der Luft und selbst in der Glut unveränderlicher Farbe und wird darum vielfach zu Hausgerät und Ziergegenständen verarbeitet.

Ähnlich verhält sich die Siliziumbronze. 0,03 v. H. Silizium erniedrigen die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers schon um 2 v. H. Gleichzeitig ändert sich aber auch eine andere technisch wichtige Eigenschaft des Kupfers, nämlich dessen Zugfestigkeit, d. h. der Grad der Belastung oder des Zuges, den ein Kupferdraht aushalten kann, ohne zu reißen, steigt um 50 v. H. Das ist ein solcher Vorteil für elektrische

Leitungen, daß man gern den Verlust der 2 v. H. an Leitfähigkeit trägt, um die 50 v. H. an Festigkeit zu gewinnen. Ein stärkerer Zusatz von Silizium ist aber zu vermeiden, weil dadurch nicht nur das Leitvermögen stark herabgesetzt wird, sondern auch die Legierung hart und spröde wird. Zur Herstellung der für Leitungsdrähte bestimmten Siliziumbronze geht man darum von reinem Kupfer aus, dem man eine genau abgewogene Menge einer Kupfersiliziumlegierung von höherem Siliziumgehalt (10—35 v. H.) beimengt.

Das Kupfer stellt eins der auffallendsten Beispiele dafür dar, wie sehr die Eigenschaften eines Metalles durch geringe Verunreinigungen verändert werden können. Die gegenwärtig wichtigste Anwendung des Kupfers ist die zu elektrischen Leitungen. Sein Wert beruht darum auf seiner großen elektrischen Leitfähigkeit. Setzt man diese für reines Kupfer gleich 100, so vermag ein Zusatz von nur 0,05 v. H. Kohlenstoff diesen Wert auf 80,5 herabzusetzen, 0,87 v. H. Phosphor auf 20,6 und 2,8 v. H. Arsen auf 14,12. Wie man aus diesen Beispielen sieht, sind es hauptsächlich die nicht metallischen Elemente, die diese Verminderung bewirken, aber auch fremde Metalle beeinträchtigen diese wichtigste Eigenschaft des Kupfers. Es ist darum von der höchsten Wichtigkeit, das Kupfer von allen Verunreinigungen zu befreien. Das geschieht gegenwärtig auf dem Wege der Elektrolyse, die um so vorteilhafter ist, als die unter der Anode (der positiven Platte) als Schlamm ausfallenden Verunreinigungen oft wertvolle Bestandteile, wie Gold, Silber und Wismut enthalten. Dieses Verfahren wurde zuerst (1876) in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg angewandt. Heute werden in etwa 40 deutschen Raffinerien mehr als 400 000 t Reinkupfer jährlich auf diese Weise erzeugt.

Die Weltproduktion an Kupfer betrug im Jahre 1910 878 000 t, wovon die Vereinigten Staaten von Nordamerika

nicht weniger als 527 000 t lieferten, das übrige Amerika 93 500 t, Europa 169 000 t, davon Deutschland 40 000 t, Japan 50 000 t, Australien 37 300 t. Die Silberproduktion belief sich in demselben Jahre auf 7 300 t, woran die Vereinigten Staaten mit 3878 t, das übrige Amerika mit 1652 t, und Europa mit 1636 t beteiligt waren. Deutschland produzierte 4 t und 1920 1,7 t.

Das Gold betrachtet man als das Metall, das die Menschheit zuerst kennen gelernt hat. Im fünften Jahrtausend vor unserer Zeitrechnung haben die Ägypter einen großen Goldbesitz gehabt. Bekannt sind auch die großen Goldfunde von Mykene, die aus dem zweiten Jahrtausend vor unsrer Zeitrechnung herrühren. Daß das Gold schon in so frühen Zeiten auftritt, liegt daran, daß es in gediegenem Zustand vorkommt. Oft findet es sich in der Natur mit anderen Metallen, besonders mit Silber, legiert. Diese Legierung hieß Elektron und wurde in der alten Welt vielfach und besonders zu Münzen verwendet. Der bekannte König Krösos ersetzte die Elektronmünzen durch goldene — ein Beweis, daß man schon zu jener Zeit — 550 v. Chr. — die Kunst, Gold von Silber zu scheiden, verstand. Das Gold ist schmiedbarer und dehnbarer als die anderen Metalle und kann darum zu äußerst dünnem Blattgold ausgehämmert werden. Es ist sehr weich und wird darum mit Kupfer legiert. Aus einer solchen Legierung, 10 v. H. Kupfer enthaltend, bestehen die Goldmünzen fast sämtlicher Staaten, aber nicht die englischen.

Das Silber scheint später als das Gold und das Kupfer bekannt worden zu sein und wurde ursprünglich höher als Gold geschätzt. Seine Härte liegt zwischen derjenigen des Goldes und des Kupfers. Zur Verminderung der Abnutzung wird es mit Kupfer legiert. (In den deutschen Silbermünzen beträgt der Kupfergehalt 10 v. H.) Das Silber hat so ziemlich dasselbe Verwendungsgebiet wie das Gold. Beide

Metalle werden auch als schützende Überzüge über weniger edle Metalle angebracht. Die Silbersalze werden in besonders großem Maße in der Photographie verwandt.

Das Quecksilber steht den edlen Metallen ganz nahe, — es verändert sich nicht an der Luft und kommt auch gediegen vor. Es ist seit etwa 400 Jahren vor unsrer Zeitrechnung bekannt. Welche außerordentlich große Rolle es in der Alchimie gespielt hat, ist oben ausgeführt. Seine Legierungen mit anderen Metallen werden Amalgame genannt. Sie finden in der Praxis, so in der Zahnheilkunst, eine gewisse Anwendung. Zur Herstellung konstanter galvanischer Elemente in der Telegraphie und der elektrischen Meßtechnik werden sie oft gebraucht. Quecksilber wird auch vielfach in physikalischen Instrumenten, wie Barometern usw., benutzt.

Blei und Zinn sind lange vor unserer Zeitrechnung bekannt gewesen; das Zinn wahrscheinlich schon früher als das Blei, das geht schon aus seiner Verwendung zu Bronzedarstellung hervor. Man machte anfangs keinen Unterschied zwischen diesen beiden Metallen. Das Zinn wurde „weißes Blei" genannt, nachdem man angefangen hatte, es mit Blei, das man „schwarzes Blei" nannte, zu verfälschen. Auch das Antimon wurde so bezeichnet, wie man aus der Angabe ersieht, daß Spießglanz (Schwefelantimon), mit Kohle geglüht, „Blei" gebe. Basilius Valentinus war der erste, der, um 1450, zwischen Antimon, Blei und Zinn unterschied. Diese drei Metalle zeichnen sich durch niedrige Schmelzpunkte aus. Zinn schmilzt bei 231° C, Blei bei 330° C, und Antimon bei 430° C.

Blei oder Zinn wurde von den alten Ägyptern wegen deren leichten Schmelzbarkeit als die typischen Vertreter des Metallischen angesehen. Schmelzbarkeit, die den Guß und die Herstellung größerer Stücke ermöglicht, wurde als die wichtigste Eigenschaft der Metalle geschätzt. Darum

galt das Blei (Zinn) als das metallische Urprinzip und erhielt den Namen Osiris, nach der höchsten ägyptischen Gottheit. Nachdem das Quecksilber, das auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, bekannt geworden war, wurde diesem die Rolle des Bleies, als des metallischen Urprinzips, zuerkannt.

Wie aus Obenstehendem hervorgeht, sind Legierungen von Blei und Zinn schon zu Zeiten der Antike in Gebrauch gewesen.

Wegen seiner Weichheit läßt sich das Zinn ganz besonders zu dünnen Blättern austreiben (Stanniol). Es wird ihm bei der Verarbeitung zu Stanniol oder zu Gefäßen etwas Blei zugefügt. Antimon ist im Gegensatz zum Zinn und Blei hart und spröde, es wird diesen Metallen zugesetzt, um sie widerstandsfähiger gegen Abnutzung zu machen. Eine Legierung aus 85 v. H. Zinn, 2—5 v. H. Kupfer und im übrigen Antimon ist das Britanniametall. Sie wird, gepreßt oder gegossen, zu allerhand Hausgerät verarbeitet, wie zu Löffeln, Gabeln, Kannen, Kochgefäßen usw. Mitunter wird derselben auch Blei beigegeben und es bestehen wegen der Schädlichkeit dieses Zusatzes für die Gesundheit gesetzliche Vorschriften über die höchst zulässigen Mengen desselben besonders in betreff der Zinngefäße. Eine Legierung aus 70—80 v. H. Blei und 20—30 v. H. Antimon ist das Letternmetall, bei dem es ebenso auf leichte Schmelzbarkeit wie auf eine gewisse Härte ankommt. Der niedrige Schmelzpunkt macht das Zinn auch zum Löten geeignet. Man kann sich zu diesem Zwecke der billigen Mischung von gleichen Teilen Zinn und Blei, des sog. Schnellots bedienen, das bei 240° C schmilzt. Legierungen von noch niedrigerem Schmelzpunkt erhält man durch Zusatz von Wismut, das bei 265° C schmilzt. Dazu gehört Roses Metall, das schon bei 94° C, also unter dem Siedepunkt des Wassers,

flüssig wird. Es besteht aus 50 v. H. Wismut, 25 v. H. Zinn und 25 v. H. Blei. Woods Metall, einen Gewichtsteil Zinn, zwei Gewichtsteile Blei, vier Gewichtsteile Wismut und einen Gewichtsteil Kadmium enthaltend, schmilzt schon bei 60,5 ° C. Das Blei wird viel zu Röhren und Platten verarbeitet und ist auch ein wichtiger Bestandteil der elektrischen Sammelbatterien. Das Wismut gehört zu derselben Elementengruppe wie der Phosphor, das Arsen und das Antimon, mit denen es nahe verwandt ist. Es kommt in der Natur im gediegenen Zustand vor (z. B. in Sachsen) und wird infolge seines niedrigen, bei 268 ° C liegenden Schmelzpunktes durch Aussaigern aus den Bergarten, in denen es eingesprengt vorkommt, leicht gewonnen. Das Wismutmetall erscheint an der Oberfläche bunt angelaufen und wird dadurch leicht die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben. Es ist seit dem dreizehnten Jahrhundert bekannt.

Ein weiteres, leicht schmelzbares Metall ist das Kadmium, dessen Schmelzpunkt bei 322 ° C liegt. Es ist ein Begleiter des Zinks, dem es nahe steht, in dessen Erzen, besonders in Schlesien. Es ist flüchtiger als das Zink; sein Kochpunkt liegt bei 778 ° C, der des Zinks bei 918 ° C, und es geht deshalb bei der Destillation vor dem Zink in die Vorlagen über. Der Name Kadmium ist von der alten lateinischen Bezeichnung Cadmia für das Zinkerz Galmei (Zinkkarbonat, $ZnCO_3$) hergeleitet. Das Kadmium ist 1818 gleichzeitig von Stromeyer und von Hermann entdeckt worden. Es wird in galvanischen, zu Messungszwecken dienenden Elementen gebraucht, und zu Woods Metall. Seine Schwefelverbindung ist ein prächtiger goldgelber Farbstoff, Brillantgold genannt.

Nachstehend wird eine Übersicht über die Schmelzpunkte der hier behandelten Metalle gegeben. In Klammer

stehen die Schmelzpunkte der Metalle, wie sie im Handel vorkommen. Die entsprechende Zahl beim Kupfer ist dessen Schmelzpunkt bei Luftzutritt:

Quecksilber	— 39° C	Zink	419 (413)	Gußeisen, weiß	1075
Natrium	+ 97	Magnesium	632	grau	1200—1275
Zinn	232 (228)	Aluminium	657	Mangan	1245
Wismut	268 (260)	Silber	954	Stahl	1350—1400
Blei	322	Gold	1064	Nickel	1484
Kadmium	322	Kupfer	1084 (1064)	Chrom	1587.

Platin schmilzt bei 177°. Iridium bei 2200° C. Das Molybdän hat einen höheren Schmelzpunkt als das Chrom und weit darüber noch liegt der Schmelzpunkt des Wolframs.

Das Zink, das jetzt ein wichtiges und wertvolles Metall ist, war in Europa vor dem 18. Jahrhundert nicht als selbständiges Metall bekannt. Lange vorher, schon im Mittelalter, kannte man es in Indien und nachher in China, und wurde von dort von Portugiesen und Holländern nach Europa gebracht. Derartige aus dem Osten eingeführte Zinkstücke erwähnt Paracelsus und beschreibt Libavius 1595. Der Galmei war dagegen schon in Zeiten der Antike wohlbekannt, er wurde mit Kupfererzen zusammen zur Gewinnung von Messing verschmolzen. Auch das Zinkoxyd, das jetzt als Farbe unter dem Namen Zinkweiß geht und durch Verbrennung des Zinkdampfes an der Luft entsteht, war bereits im Mittelalter bekannt. Es hieß „lana philosophica", philosophische Wolle. Als es gelungen war, das Zink in metallischer Form zu gewinnen, hielt man es für gänzlich wertlos, weil es sich als spröde erwies. Erst als man gefunden hatte, daß diese Sprödigkeit sich zwischen 100° C und 150° C verliert, so daß man es walzen oder ausziehen kann, fing man an, es in großem Maßstabe zu verwenden — so z. B. als Blech zum Eindecken von Dächern; aber auch wegen seiner Billigkeit zu Gießereiartikeln. Die aus Zink angefertigten Verzierungen werden gewöhnlich

bronziert. Auch für galvanische Elemente wird viel Zink gebraucht. Wie das Aluminium überzieht es sich mit einer dünnen Oxydhaut, die es vor den weiteren Angriffen seitens des Luftsauerstoffs schützt, und daher wird es zum Galvanisieren von Eisen verwendet (vl. S. 66). Die Legierungen Messing und Neusilber sind bereits oben erwähnt worden. Eine andere wertvolle Legierung ist das sog. Deltametall, aus gegen 56 v. H. Kupfer, 41 v. H. Zink und kleinen Mengen Mangan, Eisen und Blei bestehend. Es ist wie das Messing goldfarbig, nimmt gut Politur an, ist hart und fest und vergleichsweise beständig gegen die Wirkung des Sauerstoffs in der Luft und von Säuren. Es ist auch leichtflüssig, läßt sich gut gießen und kann bei gewöhnlicher Temperatur gewalzt und gezogen und bei Rotglut geschmiedet werden, und hat infolgedessen vielfache Anwendung gefunden.

Das zuletzt entdeckte Metall von großer Bedeutung ist das im Jahre 1827 zuerst von Wöhler dargestellte Aluminium. Es wird jetzt in großem Maßstab und zu billigem Preise auf elektrolytischem Wege aus Bauxit gewonnen (Bauxit ist Tonerdehydrat). Es ist sehr leicht, sein spez. Gewicht beträgt nur 2,5 und es wird darum zu Konstruktionen verwendet, die möglichst leicht sein müssen, wie z. B. Luftschiffe. Das elektrische Leitungsvermögen des Aluminiums ist ungefähr 62 v. H. desjenigen des Kupfers; wegen der hohen Kupferpreise wird es jetzt auch zu elektrischen Leitungen verwendet. Es hat eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff und überzieht sich an der Luft mit einer Oxydhaut, die es aber vor weitergehender Oxydation schützt. Wird es amalgamiert, so verschwindet die schützende Haut und das Metall geht an der Luft rasch unter starker Volumvermehrung in das Oxyd über. Es werden Gefäße für den Haushalt daraus gemacht, diese müssen aber gegen

alkalische Flüssigkeiten geschützt werden, von denen sie stark angegriffen werden.

Ein schönes Beispiel dafür, wie sehr Legierungen in ihren Eigenschaften von ihren Bestandteilen abweichen können, bietet die in Deutschland zuerst hergestellte Legierung Magnalium, die aus Aluminium mit einem geringen, 3 bis 15 v. H. betragenden, Zusatz von Magnesium besteht. Dieses letztere gleicht dem Aluminium insofern, als es ebenfalls eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt und an feuchter Luft sich mit einer Oxydhaut bedeckt. Das Magnesium wird elektrolytisch aus dem in Kalisalzlagern vorkommenden, Carnallit genannten, Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium gewonnen. Sein spez. Gewicht beträgt nur 1,74 und daher ist auch das Magnalium spezifisch sehr leicht, leichter als das Aluminium. Das Magnalium ist weit härter als das Aluminium und nimmt eine schönere Politur an als dieses. Es läßt sich außerdem leichter schmieden, leichter bearbeiten und besitzt eine höhere Festigkeit als das Aluminium. Das Magnalium widersteht trotz der großen Verwandtschaft seiner Bestandteile zum Sauerstoff der Oxydation besser als Messing und Neusilber. Das sind also sehr wertvolle Eigenschaften.

Zum Schluß sei noch das Metall Natrium erwähnt, das zwar nicht als Bestandteil der für den allgemeinen Gebrauch bestimmten metallischen Erzeugnisse angeführt werden kann, das aber in der chemischen Industrie von außerordentlich großer Bedeutung ist. Das Natrium bildet, mit Chlor verbunden, das Chlornatrium NaCl, das Kochsalz, das am reichlichsten vorkommende leicht lösliche Salz. Schwer lösliche Salze, wie verschiedene Silikate und das als Kreide und Kalkstein auftretende Kalziumkarbonat, sind als Gesteine noch reichlicher verbreitet. Das Kochsalz wird aus dem Meerwasser oder aus dem Wasser der Salzquellen durch Eindunstung gewonnen oder in bergmännischen Be-

trieben gefördert. Das Natrium erhält man elektrolytisch aus Kochsalz oder aus Natriumhydrat, das jetzt seinerseits ebenfalls elektrolytisch aus Chlornatrium dargestellt wird. Es war Davy, der 1807 zuerst diese Methode angewandt hat. Das Natrium ist ein silberweißes, glänzendes Metall, das sich an feuchter Luft außerordentlich rasch, in trockener Luft langsam oxydiert und deshalb unter Steinöl aufbewahrt werden muß. Sein spezifisches Gewicht ist 0,97. Unter — 20° C ist das Natrium recht hart, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs und leicht mit einem Messer zu schneiden. Seine Salze sind von höchster Bedeutung; allen voran das Kochsalz, die Soda (Natriumkarbonat), die in früherer Zeit als das Hauptprodukt der chemischen Industrie betrachtet wurde, ferner das Natriumnitrat (der Chilisalpeter), ein wichtiges Düngungsmittel. Das Glaubersalz (Natriumsulfat) ist der Rohstoff in der Sodafabrikation nach dem Verfahren von Leblanc und in der Glasfabrikation; Schwefelnatrium und Natriumnitrit dienen in der Farbstoffindustrie; Natronlauge (die Lösung von Natriumhydrat in Wasser) dient zur Seifenfabrikation und Natriumsulfhydrat in der Zellulosefabrikation. Das Natrium selbst ist ein unentbehrliches kräftiges Reduktionsmittel, das besonders in der organischen Chemie zu verschiedenen Synthesen verwendet wird.

Davy hat auch das Metall Kalium im Jahre 1807 elektrolytisch dargestellt. Es ähnelt in vieler Beziehung dem Natrium, schmilzt bei 62,5° C und gibt eine große Anzahl wichtiger Salze, wie Salpeter, Kaliumchlorat, Pottasche, Zyankalium, Bromkalium, Jodkalium u. a. m.

Wie bei der Rassenzucht durch Kreuzung verschiedener Rassen Nachkommen erhalten werden, die die guten Eigenschaften ihrer Eltern beibehalten, deren Schwächen aber nicht geerbt haben, und dadurch unermeßliche Werte im Reiche der lebendigen Natur, sowohl im Pflanzen-, wie

im Tierreich geschaffen werden, so gewinnt der Metallurg durch die Vermischung ungleicher Metalle Legierungen, die in weiten Grenzen wünschenswerte Eigenschaften besitzen, und schafft dadurch außerordentlich wertvolle Produkte zum Vorteil der Industrie. Auf diesen beiden Gebieten, die lebhaft aneinander erinnern, hat man in letzter Zeit darum große öffentliche oder private Versuchsanstalten gegründet, die in hohem Maße den Aufstieg der Kultur fördern. Es ist für die Deutschen besonders erfreulich, daß deutsche Wissenschaftler und Techniker in hervorragender Weise an dieser fruchtbringenden Arbeit teilhaben.

5. Kapitel.

Der Kulturwert der Kieselsäure.

So lange als der Mensch steinerner Werkzeuge sich bedient hat, hat er wahrscheinlich auch schon solche gebraucht, die er aus Horn, Knochen oder Zähnen von Tieren oder auch aus Bast oder Holz sich angefertigt hat. Es lag ja ganz nahe, die Knochen größerer Tiere als Hämmer oder Keulen zu verwenden. Nachdem er gelernt hatte, Messer aus Feuerstein zu machen, konnte er auch Tierknochen zu allerhand Gegenständen verarbeiten, so zu Nadeln, Pfriemen, Angelhaken, Hacken usw. Wegen seiner Härte wurde besonders das Elfenbein geschätzt.

Stein- und Knochengerät waren neben dem Feuer die wichtigsten Hilfsmittel des Menschen während der älteren Steinzeit, der sog. paläolithischen Periode. Während des Überganges der ältern zur jüngern Steinzeit tritt ein neues Material von höchster Bedeutung für die Menschheit auf: der gebrannte Ton. In den dänischen Kökkenmödingen — (vorhistorischen Haufen von Abfällen aus menschlichen Ansiedelungen) und in den entsprechenden Anhäufungen aus dem späteren Teile der älteren Steinzeit findet man Scherben von recht roher Töpferarbeit. Ohne Zweifel war es der Zufall, durch den der Mensch zur Kunst geleitet wurde, Gegenstände aus gebranntem Ton herzustellen; es mögen hart gebrannte Lehmstücke, die zum Herd gedient hatten, gewesen sein, die die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hatten. Nach dem Brande waren sie zusammen-

gebacken und zerweichten nicht mehr im Wasser. So hatte der Mensch ein neues besonders nützliches Material gefunden.

Die ersten Tontöpfe sind ohne Zweifel so hergestellt worden, daß der in großer Menge an der Erdoberfläche sich findende Lehm mit wenig Wasser zu einer weichen formbaren Masse angerührt wurde. Diese Masse wurde mit der Hand zu dünnen Scheiben ausgeschlagen, aus denen die gewünschten Gefäße zusammengefügt und schließlich gebrannt wurden.

Fig. 15. Aus freier Hand geformte Tonschale aus der Bauschanze bei Zürich. Jüngere Steinzeit.

Fig. 16. Tonscheiben mit Fingerabdrücken von Rabenhausen bei Zürich. $^1/_3$.

Dieses ursprüngliche Verfahren ist noch bei manchen afrikanischen und amerikanischen Völkerschaften in Gebrauch. Viel später erst ist die Drehscheibe erfunden worden, wahrscheinlich in Ägypten. Die Drehscheibe erleichtert die Herstellung der tönernen Gefäße in hohem Grade. Daß man ohne Drehscheibe sehr schöne Gegenstände hat fertigbringen können, geht aus der Fig. 15 hervor. Die Verarbeitung des Tones zu Gefäßen war für die Entwicklung des Kunstsinnes der Menschen von hoher Bedeutung, denn der Ton fordert geradezu die Verwendung des Ornaments heraus. Man beobachtete, daß die zufällig an den geformten Gegenständen verbliebenen Fingerabdrücke auch nach dem Brande bestehen geblieben waren und fand dann ein Vergnügen daran, durch regelrechte Anordnung solcher Abdrücke eine Verzierung hervorzubringen (Fig. 16). Späterhin kam man darauf, die Verzierungen mit

Hilfe spitziger Werkzeuge in den Ton einzugraben. Ein schönes Beispiel dafür, was man bereits in der Steinzeit mittels dieser einfachen Technik fertig bringen konnte, zeigt Fig. 17, eine Abbildung in $^1/_6$ der natürlichen Größe, einer auf der Insel Möen, Dänemark, gefundenen Tonurne.

Fig. 17. Tonurne aus der Steinzeit, gefunden auf der Insel Möen.

Die Silikate, d. h. die Salze der Kieselsäure, sind wie oben (S. 40) angegeben, die in der festen Erdrinde am meisten vorkommenden Körper. Sie sind darum von der größten Bedeutung für uns. Trotzdem ist ihr chemisches Verhalten vergleichsweise wenig bekannt. Das kommt daher, daß sie meistens unlöslich sind und von chemischen Reagentien wenig angegriffen werden. Sie sind auch schwer schmelzbar und kristallisieren gewöhnlich nur schwierig beim Abkühlen aus der Schmelze.

Der reine Ton wird Kaolin genannt. Seine chemische Formel ist $(SiO_2)_2$, $Al_2O_3(H_2O)_2$, das heißt: er besteht aus zwei Molekülen Kieselsäure (SiO_2), einem Molekül Aluminiumoxyd Al_2O_3, auch Tonerde genannt, und außerdem noch zwei Molekülen Wasser. Der reine Kaolin ist weiß und wird zur Porzellanherstellung angewandt. Er entsteht bei der Verwitterung des Feldspats. Bei 500° verliert er sein Wasser und zerfällt teilweise in Kieselsäure und Aluminiumoxyd, das in Salzsäure löslich ist. Bei weiterer Erhitzung bis 900° verbindet sich die Kieselsäure wiederum mit dem Aluminiumoxyd, das dann nicht mehr mit Salzsäure herausgelöst werden kann. Darauf beruht die Wirkung des Brennens auf den Ton.

Der gewöhnliche Ton ist durch organische Stoffe grau gefärbt. Er enthält gewöhnlich Eisen, das den Ziegeln die schöne rote Farbe verleiht. Die Anwesenheit von Titansäure im Ton erhöht die Färbkraft des Eisens. Für sich allein färbt sie den Ton beim Brennen unangenehm graugelb, was den Wert der Tonwaren mindert. Anwesenheit von Kalk in Form gröberer Körner ist schädlich, insofern als diese beim Brennen zu gebranntem Kalk werden, der Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt und die Tonwaren, z. B. die Ziegel zersprengt. Freie Kieselsäure vermindert die Färbkraft des Eisens. Gips im Ton verursacht weißen Ausschlag an den Ziegeln. Man findet oft gelben Ton; dieser enthält Eisenhydrat. Bauxit ist ein unreiner, häufig durch Eisenoxyd rot oder gelb gefärbter Ton. Manche Tone, die das Eisensilikat Natronit enthalten, sind grün. Der reine Kaolin ist schwer schmelzbar, oder, wie man sagt, feuerfest. Er schmilzt bei 1800°, bäckt aber schon bei 1400° zusammen. Durch Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt herabgedrückt. Glimmer findet sich fast in allen Tonen. Seine Anwesenheit ist für Porzellanbrand vorteilhaft, da er wie ein Flußmittel wirkt, den Schmelzpunkt herabsetzt. Er muß jedoch sehr feinkörnig sein, da sonst Ungleichheiten in der Masse entstehen. Die gewöhnlichen kalk- und eisenhaltigen Ziegel sind vergleichsweise leicht schmelzbar.

Der Kaolin besteht aus äußerst feinen Kriställchen. Wird er in Wasser aufgeschlemmt, so setzt er sich nur äußerst langsam wieder ab. Die im Wasser entstandene milchige Trübung kann sich monatelang halten. Fügt man eine kleine Menge Ammoniak hinzu, so dauert das Absetzen noch länger. Sogar gewöhnlicher Ton setzt sich nur langsam ab. Gegenwart von Salzen beschleunigt das Absetzen. Der Tonschlamm, der von den Flüssen mitgeführt wird, sinkt daher nahe an der Küste zu Boden, wenn der Fluß ins

Salzwasser fällt, dagegen erst weit von der Flußmündung, wenn diese von Süßwasser umgeben ist.

Die Anwendbarkeit des Tones zur Verarbeitung auf Tonwaren beruht auf dessen Plastizität im feuchten Zustande. Le Chatelier hat gezeigt, daß diese Plastizität von der feinblättrigen Form der Tonteilchen herrührt. Grobkörniger Kaolinsand, wie er in Utah vorkommt, hat keine Plastizität und kann zur Porzellanfabrikation nicht gebraucht werden. Dagegen ist mit Wasser befeuchtetes Glimmerpulver sehr plastisch und noch mehr pulverisierter Glaukonit, ein Kali, Magnesia und Eisenoxyd nebst Wasser enthaltendes Silikat. Diese beiden Körper bestehen aus dünnen Kristallblättern.

Bei der Tonwarenfabrikation bestehen, nachdem das Material durch Schlemmen gereinigt worden ist, folgende Prozesse: 1. Durchkneten mit Wasser, 2. Formen, 3. Trocknen und Brennen und schließlich eventuell 4. Glasieren. Die zum Durchkneten zu nehmende Menge Wasser darf nicht zu groß sein, weil dadurch die Dehnbarkeit der Ware vermindert wird, aber auch nicht zu klein, weil dadurch die Formbarkeit leidet. Ungefähr 30 v. H. Wasser sollen das zulässige Maß sein. Ist Kalk als Karbonat zugegen, muß die Wassermenge vermehrt werden. Das ist indessen nicht erwünscht und man setzt darum oft Natriumsilikat (Wasserglas) zu, wodurch der Kalk als Silikat ausgefällt wird. Handelt es sich um ordinäre Ware, wie Ziegelsteine, so werden statt dessen organische Stoffe, wie z. B. Heuabkochung, zugesetzt.

Beim Trocknen der Waren entweicht das Wasser größtenteils und die Gegenstände schwinden. Diese Schwindung beträgt zwischen 2 und 20 v. H. je nach dem Wasser- und Sandgehalt des Tons. Es gestattet die Gegenstände aus den porösen Formen zu nehmen, in denen man sie hat trocknen lassen. Beim Brennen findet dann ein weiteres

Schwinden statt, und zwar ein um so stärkeres, je höher die Brenntemperatur ist. Nach Le Chatelier beträgt dieses bei 800° 0,7 v. H., bei 1000° 2,7 v. H., bei 1200° 5,3 v. H., bei 1400° ungefähr 12 v. H. und bei 1550° ungefähr 22 v. H. Dieses Schwinden, dessen Natur noch nicht ganz aufgeklärt ist, wird dadurch hervorgerufen, daß manche Bestandteile des Tones schmelzen. Zur Verminderung des Schwindens fügt man als „Magerungsmittel" gebrannten Ton oder Quarzsand hinzu, die eine Art von festem Skelett in der Masse bilden. Der Quarzsand verwandelt sich bei höherer Temperatur unter einer Volumvergrößerung von 13 v. H. in amorphe Kieselsäure, Tridymit oder Kristobalit. Durch eine reichliche Beigabe von Quarzsand kann man darum die Schwindung stark herabsetzen. Zwischen 1000° und 1200° kann man sogar eine gewisse Quellung erzielen, dadurch aber die Festigkeit gefährden. In gemeineren Waren, wie Ziegelsteinen, braucht der Tongehalt nicht höher als 25 v. H. zu sein; in größeren Stücken aber nicht unter 50 v. H.

Nach der Verdunstung des Wassers dringt die Luft in die Werkstücke ein und macht sie in gewissem Grade porös, was für manche Produkte, wie Drainröhren und Chamberlandfilter, erwünscht ist. Die Porosität wächst mit dem Wassergehalt und mit der Brenntemperatur und erreicht ein Maximum (zwischen 30 und 40 v. H.) bei ungefähr 550°, bei welcher Temperatur der Kaolin sein gebundenes Wasser abgibt. Bei weiterer Steigerung der Hitze vermindert sich die Porosität infolge der Schwindung. Bei 1400° beträgt sie nur noch 5 v. H. und in gut gebranntem Porzellan kann sie vollständig aufgehoben sein. Infolgedessen wird dasselbe durchscheinend. Gleichzeitig wachsen Festigkeit und Elastizitätskoeffizient rasch mit der Temperatur, wenn diese 1000° übersteigt. (Im Verhältnis von 1 : 6, resp. 1 : 11 zwischen 1000° und 1200°.)

Um die Tongefäße wasserdicht zu machen und auch des besseren Aussehens wegen werden sie mit einer Glasur überzogen. Diese ist ein wirkliches Glas, dessen wichtigste Bestandteile Alkali, gewöhnlich Natron, Blei, Zinn und Borsäure nebst Kieselsäure und Tonerde sind. Die gebrannten Tongegenstände werden mit der Glasurmischung von passender Zusammensetzung überzogen und wieder erhitzt. Die Kieselsäure hat die Eigenschaft, andere gewöhnliche Säuren, wie Kohlensäure, Salzsäure usw. in der Hitze zu verdrängen. Dies beruht (vgl. S. 43) darauf, daß diese Säuren bei höherer Temperatur flüchtig sind, während die Kieselsäure feuerbeständig ist. Die einfachste Glasierung ist die sog. Salzglasierung, und sie geschieht einfach so, daß man während des Brandes Kochsalz in den Ofen wirft. Hierbei verflüchtigt sich das Salz, und die feuchten Dämpfe desselben bestreichen die Tonsachen, wobei sich die Kieselsäure mit dem Natrium des Salzes zu einem Glase verbindet, das an der Oberfläche der Tongegenstände haften bleibt und sie überzieht. So werden z. B. die Selterswasserflaschen glasiert. Man kann auch die rohen Tonwaren mit einer Mischung von mit Wasser angerührtem Kochsalz und Sand bestreichen und dann brennen. Dabei entsteht ebenfalls eine Glasur, die die Waren überzieht. Man fand mit der Zeit, daß das Bleioxyd sich vorzüglich zur Glasur eigne und überzog die unglasierten gebrannten Tongegenstände mit einer Mischung von Bleiweiß oder Glätte oder Mennige mit Quarzsand, Ton und Kreide und erhitzte sie hoch genug, um diese zum Schmelzen zu bringen. Zur Herstellung einer undurchsichtigen weißen Glasur setzt man Zinnoxyd zu, das eine milchweiße Farbe erzeugt. In Fayenceglasuren verwendet man mit vier Teilen Blei versetztes Zinn. Diese Legierung wird oxydiert und die Oxyde mit gleichem Teile Quarzsand und einem Zehntel Kochsalz vermengt. Mit der so erhaltenen Mischung wird glasiert. Dieselben Tonwaren,

die übrigens aus einer mit Wasser angerührten Mischung von gleichen Teilen Kaolin, Quarzsand und Kreide hergestellt werden, erhalten häufig eine braune Glasur, die aus einem Gemenge von 1 Teil Mennige, $^1/_5$ Teil Manganoxyd und $^1/_5$ Teil Ziegelmehl besteht. Auch Borsäure eignet sich gut zu Glasuren. Acht Teile Quarzsand, zwei Teile Borsäure, ein Teil Kalk und ebensoviel Natron werden zum Glasieren der feinen Fayencen genommen, deren Masse aus 45 v. H. Kaolin, 45 v. H. Quarzsand und 10 v. H. Kalifeldspat besteht. Die echte Porzellanglasur ist ein Glas, das nur Quarz, Tonerde, Kalk und Kali enthält. Man erhält dieses Glas aus einer Mischung von Quarz, Kreide, Kaolin und Feldspat.

Eine Schwierigkeit wird beim Glasieren durch die ungleiche Ausdehnung von Glasur und gebrannter Tonmasse veranlaßt. Die Glasur dehnt sich im allgemeinen und namentlich bei höherer Temperatur stärker aus als der Tonscherben. Man hilft dem durch reichlichen Zusatz von Quarz zur Tonmasse ab. Im Brande bei hoher Temperatur geht der Quarz in Kristobalit über, und dies um so mehr, je höher die Temperatur ist. Beim Erwärmen über 200° dehnt sich der Kristobalit stark aus. Durch richtige Abmessung der Gemengteile und der Brenntemperatur kann man eine gleiche Ausdehnung der Tonmasse und der Glasur für den Bereich von gewöhnlicher Temperatur bis zum Schmelzpunkt der letzteren erhalten. Das bezieht sich besonders auf die feineren Fayencen. Aber eine solche Gleichheit läßt sich nicht immer erreichen. Gewöhnlich zieht sich die Glasur stärker zusammen als der Gegenstand und es entstehen dadurch Risse in der Glasur, in die sich dunkle Staubteilchen einsetzen und so das Aussehen sehr verderben. Diese Risse entstehen auch oder werden verstärkt durch häufige Temperaturveränderungen, z. B. wenn man das Porzellan mit zu warmem Wasser spült. Mitunter kommt es vor, daß der Scherben sich stärker zusammenzieht

als die Glasur. Dann schält sich letztere teilweise ab, und das ist ein schlimmerer Schaden als das Reißen.

Um bei dem echten Porzellan zu erreichen, daß es durchscheinend wird, muß es beim Brennen so hoch erhitzt werden, daß es halbgeschmolzen wird. Damit es dabei seine Form nicht verliert, muß es gestützt werden, trotzdem gibt es viel Ausschuß. Die Ware wird dadurch sehr verteuert und bleibt darum ein Luxusartikel. Die feine Fayence, die wie das echte Porzellan eine weiße Grundmasse hat, wird beim Brennen bis zu einer Temperatur von ungefähr 1200° erhitzt. Dabei verwandelt sich der Quarz in der Masse zum großen Teil in Kristobalit und bewirkt eine ziemlich ungleichmäßige Ausdehnung beim Erwärmen. Das hat die vorhin erwähnte unangenehme Folge, daß die Glasur reißt. Die billigste Ware ist die zinnglasierte Fayence, die bei etwa 1000° gebrannt wird. Dadurch wird eine übermäßige Bildung von Kristobalit und ebenso eine nennenswerte Schwindung beim Brennen vermieden. Die Grundmasse wird allerdings nicht weiß, aber ihre rötliche Farbe wird vom Zinnoxyd in der Glasur verdeckt oder teilweise durch einen Manganzusatz zur Glasur neutralisiert, wenn man dieselbe durchscheinend haben will. Infolge der geringen Schwindung und der festen Masse entstehen keine Formverziehungen und darum nur selten Ausschußstücke. Es ist darum dies die Porzellansorte, die im täglichen Leben gebraucht wird und die den größten praktischen Wert hat.

Je höher die Brenntemperatur ist, desto beschränkter ist man in der Wahl der aus Metalloxyden bestehenden Porzellanfarben. So kann man für die harten Sèvres-Porzellane kein Kupfer gebrauchen, das sonst eine reiche Farbenskala gibt. Seine Oxyde sind bei der hohen Temperatur von 1400° unbeständig, sowohl im rohen Brande wie auch in dem der Glasur. Da ist das chinesische Porzellan mit der Glasierungstemperatur von 1280° in dieser Bezie-

hung viel günstiger gestellt, und noch mehr ist das der Fall bei dem jetzt nicht mehr fabrizierten, weichen Sèvres-Porzellan oder dem Frittporzellan mit einer Brenntemperatur von 1000° und dem englischen echten Knochenporzellan, in welchem gebrannte Knochen einen Hauptbestandteil der Masse bilden (33 bis 40 v. H.) und das bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur glasiert wird.

Eine große Bedeutung kommt dem Steingut zu, das im Brande zur Halbschmelze kommt und sich dadurch dem echten Porzellan nähert. Es unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, daß es nicht durchscheinend ist, woran die Beimengung von grobem Quarzsand, der sich in der Masse nicht löst, die Schuld trägt. Die Masse ist außerdem durch einen Eisen- und Mangangehalt stark gefärbt. Man hält auch den Scherben ziemlich dick, so daß er trotz der Halbschmelze beim Brande seine Form nicht ändert. Das Steingut wird auch oft durch bei höchster Ofentemperatur eingeworfenes Kochsalz glasiert. Wird große Wasserdichtheit gewünscht, so glasiert man mit einer Mischung von Feldspat mit Borax oder mit Kreide. Anstatt Borax wird auch das in Kleinasien vorkommende Mineral Pandermit (Kalziumborat) verwendet.

Von Erzeugnissen dieser Art ist das „Halbporzellan" der Firma Villeroy & Boch in Mettlach weltbekannt. Je reiner der Ton ist, je mehr er sich der Zusammensetzung des Kaolins nähert, desto höher liegt sein Schmelzpunkt, der für Kaolin 1800° beträgt. Noch höher liegt der Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds (Tonerde), nämlich bei ungefähr 2000°. Der Bauxit ist ein Hydrat dieses letztern Körpers. Will man daher ein möglichst feuerfestes Material aus Ton (der niemals ganz reiner Kaolin ist) gewinnen, so versetzt man ihn mit Bauxit, und kann dadurch eine Schmelztemperatur von 1800° erzielen. Man betrachtet sonst einen feuerfesten Ziegelstein schon als von guter

Qualität, wenn sein Schmelzpunkt zwischen 1650° und 1750° liegt. Beimengung von Quarz drückt den Schmelzpunkt herab, jedoch nicht in beträchtlichem Maße; der niedrigste Schmelzpunkt liegt dann bei etwa 1600°, bei einem Zusatz von 10 Teilen Quarz zu 1 Teil Kaolin. Bei weiterer Steigerung des Quarzzusatzes erhöht sich der Schmelzpunkt wieder und steigt bis ungefähr 1770° für reinen Quarz. Glimmer und Kalk und Eisenverbindungen, die sehr häufig im gewöhnlichen Ton vorkommen, erniedrigen die Schmelztemperatur in noch höherem Maße. Wegen des hohen Schmelzpunktes des Quarzes wird auch dieser für sich allein zu feuerfesten Steinen — Dinassteinen — verarbeitet, die den großen Vorteil haben, bei hoher Temperatur nicht zu schwinden, wie die Tonsteine, wenn sie einer höheren Temperatur ausgesetzt werden als derjenigen, bei der sie gebrannt worden sind.

Die hohe Brenntemperatur für den reinen, selbst für den mit Quarz versetzten reinen Ton, läßt oft eine natürliche Beimengung von fremden, alkalienthaltenden Silikaten willkommen erscheinen. Oft fügt man solche hinzu, um den Schmelzpunkt herabzudrücken. Die Güte des chinesischen Porzellans wird durch einen Zusatz von äußerst feinkörnigem Kaliglimmer erzielt. Unter gewissen Umständen zerfällt der Kalifeldspat in Quarz und Glimmer. Ein derartiges Zerfallprodukt, Petunze genannt, kommt in China vor und wird dem Kaolin bei der Bereitung des Porzellans zugesetzt. Der Beginn der chinesischen Porzellanindustrie fällt ungefähr in das Jahr 200 und sie erreichte ihren Höhepunkt unter der Ming-Dynastie (1368 bis 1644). Infolge ihrer hohen Feinkörnigkeit hat die chinesische Porzellanmasse eine große Plastizität, was von außerordentlichem Vorteil für die Fabrikation ist. Weitere in der Porzellanfabrikation gebrauchte Zusätze sind Glimmer, Feldspat, Kreide und Kalziumphosphat (Knochenasche). Manch-

mal wird auch Eisenoxyd oder Glas beigemengt. Durch die Beigabe von Flußmitteln erreicht man größere Dichte, Härte und Stärke der Masse.

Die große Vollkommenheit der etrurischen Tongefäße, die man in außerordentlich großer Menge in Italien antrifft, beruhte ebenfalls auf dem Vorkommen eines viel Glimmer und auch Eisen und Kalk enthaltenden Tones, der besonders leicht schmelzbar ist und bei 1000° gebrannt wird. Bei 1070° schmilzt er zu einem braunen Glase zusammen. Wird die Brenntemperatur um nur 25° überschritten, so tritt eine Erweichung der Masse unter Braunfärbung ein. Die große Geschicklichkeit, mit der die Brenntemperatur in richtiger Höhe eingehalten wurde, verdient die höchste Bewunderung. Infolge des Eisengehaltes haben diese Tonwaren eine schöne rote Farbe. Sie sind durch Bemalung in schwarzer Farbe dekoriert. Diese Farbe hat dieselbe Zusammensetzung wie die Hauptmasse, nur enthält sie etwas mehr Alkali, etwa 3 v. H., und etwas mehr Eisen, gegen 7 v. H., in beiden Fällen etwa doppelt soviel als die Hauptmasse. Die schwarze Farbe entsteht infolge der Bildung eines Eisenoxydulsilikates. Das Einbrennen desselben mußte bei einer niedrigeren Temperatur vorgenommen worden sein als derjenigen des Rohbrandes und auch sehr schnell gegangen sein, da sonst die rote Farbe der Ware infolge einer Umwandlung des Eisenoxyds in Oxydul eben so nachgedunkelt wäre, wie es bei der Dekoration der Fall war. Diese etrurischen Erzeugnisse zeichnen sich oft durch einen äußerst eleganten dünnen Scherben bei beträchtlichen Dimensionen der Gegenstände aus — man findet Vasen bis zu 50 cm Durchmesser — und man kann darum die außerordentliche Geschicklichkeit dieser Handwerker der grauen Vorzeit, die diese Dinge herstellten, nicht genug bewundern.

Noch wichtiger als die Tonfabrikate ist für die Entwicklung der Kultur das erst in einer späteren Zeit auf-

tretende Glas. Das Glas ist durch seine Durchsichtigkeit, einer Folge seiner amorphen Beschaffenheit, gekennzeichnet. Zuweilen verliert das Glas seine Durchsichtigkeit und wird trübe, indem sich kleine Kristalle in seiner Masse bilden, es „entglast", wie der Ausdruck lautet. Man kann das Glas in der Tat als eine Flüssigkeit betrachten. Bei 1200°, der Temperatur des Glasofens, ist es eine Flüssigkeit von sirupartiger Konsistenz, aus der Gasblasen aufsteigen, und kann in Formen gegossen werden. Bei etwa 1000° ist es äußerst zähflüssig, und bei etwa 800° läßt es sich in dünne Fäden ausziehen. Bei noch niedrigerer Temperatur wächst die Zähigkeit so sehr, daß das Glas dann als fester Körper von großer Sprödigkeit angesehen werden kann. Während das Wasser bei der Abkühlung auf eine bestimmte Temperatur zu Eis wird, das kristallinisch ist, zeigt das Glas bei dem Erkalten keinen derartigen Umwandlungspunkt. Physikalisch betrachtet, bleibt es in seinen wesentlichen Eigenschaften eine Flüssigkeit. Und darauf beruht seine Durchsichtigkeit. Man bereitet auch undurchsichtiges Glas, sog. Milchglas, indem man in gewöhnliches geschmolzenes Glas Körper einbringt, die sich darin auflösen, aber beim Erkalten wieder auskristallisieren. Zu diesen Körpern gehören Zinnoxyd, Zinkoxyd, Flußspat und Knochenasche (Kalziumphosphat). Nur wenn die Bestandteile des Glases beim Erkalten nicht auskristallisieren, bleibt es durchsichtig. Gewiß, auch Kristalle sind durchsichtig, wie der Glimmer, das Marienglas und der Bergkristall, aber nur selten kommen sie in so großen Stücken vor, daß man sich ihrer wie des Glases bedienen könnte. Glimmer und Bergkristall sind wohl seit vielen Jahrtausenden wie Glas gebraucht worden, aber das konnte nur in sehr beschränktem Maße geschehen. Es sind die Schmelzen verschiedener Silikate, Phosphate und Borate, denen die Eigenschaft zukommt, beim Erstarren sich in Glas zu verwandeln.

Ohne diese, dem Chemiker unbequeme Eigenschaft der Silikate wäre der Menschheit das Glas unbekannt geblieben. Ohne das Fensterglas kann man sich kaum eine Kultur in den sonnenarmen nördlichen Erdteilen vorstellen. Man stelle sich vor, wie schlecht es bei unseren Voreltern bestellt war, die sich mit kleinen Gucklöchern in der Wand begnügen mußten, die mit hölzernen Klappen verschlossen wurden oder durch die das Licht bestenfalls durch schwach durchlassende Dinge hineingelangen konnte, durch Horn, dünne Tierhaut, dünne Leinwand, geöltes Papier, vielleicht in sehr seltenen Fällen durch Marienglas. Das meiste Tageslicht kam durch den offenen Rauchfang über dem Feuerherd. Anders war es in den warmen Ländern, wo man es nicht nötig hatte, die kalte Außenluft auszuschließen, als höchstens in Ausnahmefällen. Aber noch größeren Gewinn hat das Glas der Wissenschaft gebracht. Es hat die Unendlichkeit des Himmelsraumes der Forschung erschlossen und die Wunder der mikroskopischen Welt enthüllt. Ohne das Glas wäre die jetzige materielle und ideelle Kultur undenkbar.

Die Glasbereitung stammt ohne Zweifel aus Ägypten, wo sie schon ungefähr fünftausend Jahre alt ist. Durch die handeltreibenden und seefahrenden Phönizier, die, wie die Assyrer, sich die Kunst angeeignet hatten, wurden die ersten Glaswaren nach Griechenland gebracht, wo diese Kunst wohl nicht vor unserer Zeitrechnung ausgeübt worden ist. Die Phönizier und Ägypter galten bei den Griechen als die großen Meister der Glastechnik, und Alexandria war wegen seiner ausgezeichneten Glaswaren berühmt. Erst in der Kaiserzeit ist die Glasfabrikation in großem Maßstabe in Rom aufgenommen worden. Ihre Erzeugnisse gingen bis in den entferntesten Osten. In China lernte man die Glasbereitung erst ungefähr in der Mitte des fünften Jahrhunderts. Obwohl das römische Glas hoch ge-

schätzt wurde, war es doch dem jetzigen Glase noch sehr unterlegen. Es war grünlich oder gelb, wie unsere ordinären Glaswaren, und außerdem voller Blasen und Knoten. Es wurde deshalb meistens gefärbt oder durch Zusätze undurchsichtig gemacht und hauptsächlich zu Verzierungs- und Schmuckzwecken verwandt. Unter letzteren besonders zu Kameen und Mosaiken. Nur in sehr seltenen Fällen wurde es zu Fenstern gebraucht, wovon Beispiele in den Ausgrabungen von Pompeji. Während der ersten christlichen Jahrhunderte begann man das Glas immer mehr zu Kirchenfenstern zu verwenden, aber dieses Glas war nicht klar, sondern bestand aus kleinen farbigen Stücken, die nur ein mystisches Dämmerlicht durchließen. Späterhin begann die Glasbereitung in Konstantinopel und in dem mohammedanischen Orient. Im Westen ging diese Kunst während des Mittelalters zurück. Venedig war ihr Hauptsitz. Als mit der Renaissance eine frischere Entwicklung begann, übertrug sich die allgemeine Unternehmungslust auch auf die Glasbereitung, und die venetianische Glasindustrie erreichte im 16. und 17. Jahrhundert eine außerordentliche Höhe. Von Italien ging diese Kunst nach Frankreich über, das führend geworden ist auf diesem Gebiet menschlicher Betätigung. Gleichzeitig entwickelte sich auch in Deutschland und besonders in Böhmen eine großartige Glasindustrie. Im letzten halben Jahrhundert hat Deutschland hierin an vorderster Stelle gestanden. Jetzt stehen sich wohl alle Kulturländer hierin ziemlich gleich. Auch in Schweden, wo die Glasindustrie ein stilles Dasein geführt hat, begann mit der starken Kulturströmung der Freiheitszeit neues Leben in ihr und manches große schwedische Glaswerk kann mit Erfolg den Wettstreit mit den bedeutendsten derartigen Werken des Auslandes aufnehmen.

Das wichtigste Erfordernis bei den Gläsern ist, daß sie nicht kristallinisch und darum undurchsichtig werden. Von den einfachen Silikaten kann dasjenige des Lithiums (Li_2SiO_3) nicht glasartig erhalten werden. Das Natriumsilikat (Na_2SiO_3) kristallisiert leicht, kann aber durch schnelle Abkühlung zu Glas erstarren. Das gleiche Verhalten zeigen das Kalziumsilikat ($CaSiO_3$) und das Bariumsilikat ($BaSiO_3$). Dagegen ist es nicht gelungen, Kalium- oder Bleisilikat (K_2SiO_3 und $PbSiO_3$) kristallisiert zu erhalten. In Mischungen dieser Silikate sinkt der Schmelzpunkt und damit auch das Kristallisationsvermögen. Natriumsilikat (Na_2SiO_3) und Magnesiumsilikat ($MgSiO_3$) kristallisieren leicht, ein jedes für sich allein, aber in Mischungen, die mindestens 20 v. H. des einen oder anderen enthalten, entsteht keine Kristallisation; sind nur 10 v. H. des anderen Bestandteils beigemischt, so erhält man nur schwer Kristallisation. Ein gleiches Verhalten zeigt das Kalziumsilikat ($CaSiO_3$), das für sich allein schwerlich als Glas erhalten werden kann, aber nicht zum Kristallisieren gebracht werden kann, wenn ihm 40 v. H. Kaliumsilikat (K_2SiO_3) beigemengt sind. Auch der Zusatz von Aluminiumsilikat verhindert die Kristallisation. Aus alledem ersieht man, welche große Rolle die Mischungen in der Glasfabrikation spielen. Alles bis jetzt erzeugte Glas besteht auch nur aus Gemengen.

Die wichtigsten einfachen Silikate sind die folgenden:

Natriumsilikat (Na_2SiO_3). Es wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Soda (Natriumkarbonat) mit Kieselsäure (Quarz) bei 1000°. Die Kieselsäure treibt hierbei die Kohlensäure aus der Soda aus und bildet Natriumsilikat, das in Wasser löslich ist. In geschmolzenem Zustande löst es Kieselsäure, und wenn diese Schmelze nicht mehr als zwei Moleküle davon auf ein Molekül Natriumsilikat enthält, so ist sie ebenfalls in Wasser löslich. Solche

Lösungen heißen Wasserglas. Werden Wasserglaslösungen konzentriert, so scheidet sich die Kieselsäure in gelatinöser Form aus. Man wendet sie an, um chirurgische Bandagen steif zu machen, Glas oder Porzellan zu kitten, zum Ankleben von Etiketten, die nicht abfallen sollen, wenn sie naß werden. Außerdem zum Imprägnieren von brennbaren Stoffen zum Schutz vor Feuersgefahr, z. B. von Theaterdekorationen. Solche Lösungen werden auch der Porzellanmasse zugesetzt (s. S. 110). Mit Kreide oder Zinkoxyd gibt das Wasserglas einen schnell erhärtenden Kitt von großer Festigkeit, mit dem man zerbrochene Porzellan- oder Glassachen zusammenkittet.

Das Kaliumsilikat gleicht dem Natriumsilikat, ist aber leichter löslich und zieht mehr Wasser an (ist mehr deliqueszent) und ist teurer, weshalb es nur wenig gebraucht wird.

Kalziumsilikate gibt es drei, die ein, zwei und drei Moleküle Kalk (CaO) auf ein Molekül Kieselsäure enthalten. Das Silikat mit einem Molekül Kalk ($CaSiO_3$) kommt in der Natur vor als das Mineral Wollastonit, das ein Bestandteil des Nephelinsyenits ist. Es kommt auch in Vulkanen vor, wo die vulkanischen Massen in Berührung mit Kalkstein kommen. Eine andere Form dieser Verbindung: Pseudowollastonit findet sich in der saueren Hochofenschlacke.

Das Kalziumsilikat $2\,CaO + SiO_2 = Ca_2SiO_4$ findet sich in der Hochofenschlacke. Beim Erkalten zerfällt es zu einem weißen Pulver. Auch in bei hoher Temperatur gebranntem Zement kommt es vor.

Das kalkreichste Silikat, $3\,CaO + SiO_2 = Ca_3SiO_5$, ist Bestandteil aller unter Wasser hart werdenden Zemente. Wahrscheinlich zerfällt das Silikat hierbei teilweise in seine beiden Komponenten: Kalk und Kieselsäure. Der erstere bindet Wasser unter Bildung von Kalk-

hydrat (gelöschtem Kalk), die letztere ist wahrscheinlich in gelatinösem Zustand und bildet den eigentlichen Kitt, der die Zementkonstruktionen zusammenhält. Das Kalkhydrat verhärtet langsam, indem es Kohlensäure aus der Luft oder aus dem Wasser aufnimmt.

Das Magnesiumsilikat, $MgO + SiO_2 = MgSiO_3$, ist in der Natur als Mineral, der Pyroxen- und Amphibolgruppe angehörend, weit verbreitet. Auch in entglastem Flaschenglas entsteht Pyroxen.

Ein Magnesiumsilikat mit zwei Molekülen Magnesia (MgO) auf ein Molekül Kieselsäure ist ein ganz gewöhnliches, der Peridotgruppe angehörendes Mineral. Magnesiahaltiger Peridot und Pyroxen zersetzen sich in Gegenwart von Wasser und Kohlensäure und liefern verschiedene Magnesia, Kieselsäure und Wasser enthaltende Produkte. Die wichtigsten derselben sind der Serpentin und der Tuffstein. Auch der Meerschaum gehört dazu.

Das Aluminiumsilikat $Al_2O_3 + SiO_2$ kommt in drei verschiedenen Mineralien: Andalusit, Disthen und Silimannit vor. Ein wasserhaltiges Mineral ist der Kaolin, der 2 Moleküle SiO_2 und 2 Moleküle Wasser auf ein Molekül Aluminiumoxyd enthält. Wird Kaolin bei 1400° gebrannt, so geht er in Silimannit über und in Kieselsäure in Form von Tridymit. (Das Wasser entweicht schon bei etwa 500°.) Infolgedessen enthält das echte Porzellan Silimannit und Kieselsäure, und das gilt auch für die feuerfesten Mauersteine und überhaupt für alle keramischen Produkte, die bei hoher Temperatur gebrannt sind.

Die wichtigsten Glassorten sind Mischungen dieser Silikate mit Kieselsäure. Je nach den Eigenschaften, die man an den Gläsern wünscht, wird die Zusammensetzung bestimmt. Das einfachste Glas ist eine erstarrte Schmelze von Kalifeldspat, die 6 Moleküle Kieselsäure auf ein Molekül Aluminiumoxyd (Al_2O_3) und ein Molekül Kaliumoxyd

enthält. Aus diesem Glase werden Glasperlen gemacht. Wird in dieser Mischung das Aluminiumoxyd durch ein Molekül Kalk ersetzt, so erhält man das sog. böhmische Glas ($6\,SiO_2$, CaO, K_2O). Wird nun wieder in dieser Mischung das Kaliumoxyd durch Natriumoxyd ersetzt, so gibt es das sog. französische Glas. Vertauscht man im böhmischen Glassatz den Kalk gegen Bleioxyd (PbO), so erhält man Kristallglas ($6\,SiO_2$ PbO, K_2O). Diese Glassätze und Mischungen derselben geben die gebräuchlichsten Glassorten. Oft wird der Kieselsäuregehalt herabgesetzt, auf nur 5 Moleküle SiO_2 für jedes Molekül Alkali; dadurch erhält man ein Glas von niedrigerem Schmelzpunkt.

Auch die Kieselsäure allein läßt sich zu einem Glase schmelzen, das wegen seiner besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr geschätzt wird. Boys hat Fäden daraus gezogen, die zur Aufhängung von Magneten u. dgl. in physikalischen Instrumenten gebraucht werden, weil sie nicht die sogenannte residuelle Torsion besitzen. Dreht man einen an einem Metall- oder Glasfaden aufgehängten Körper aus seiner Gleichgewichtslage heraus, so geht er, wenn er sich selbst überlassen wird, nicht gleich wieder in diese Lage zurück, sondern erst nach einer gewissen Zeit. Diese dem Physiker höchst unwillkommene Eigenschaft haftet dem Quarzfaden nicht an. Vernon Boys, ein englischer Physiker, hat den Gebrauch des Quarzfadens in physikalischen Instrumenten eingeführt. In den außerordentlich empfindlichen Galvanometern von Einthoven besteht der Hauptteil aus einem versilberten Quarzfaden. Aus Quarzglas hergestellte chemische Gefäße werden von Säuren nicht angegriffen, mit Ausnahme von Fluorwasserstoff und Phosphorsäure. Sie besitzen außerdem noch den Vorteil, daß sie rasch abgekühlt werden können, ohne, wie Glasgefäße, zu springen. Das Quarzglas dehnt sich nämlich in der Wärme sehr wenig aus, ungefähr nur um 54 Mil-

lionstel für die Erwärmung um 100 °, wogegen das gewöhnliche Glas sich unter gleichen Verhältnissen etwa 15mal so stark ausdehnt. Ein auf Rotglut erhitztes Quarzglasgefäß kann darum in Wasser eingetaucht werden, ohne zu springen. Die Quarzglasgefäße werden darum in Laboratorien viel gebraucht, besonders die billigen blasigen, undurchsichtigen. Der glasklare Quarz ist leider viel zu teuer und kann deshalb nur in speziellen Fällen verwendet werden.

Der Bergkristall ist weit durchlässiger für ultraviolettes Licht als Glas und dient darum vielfach zu optischen Instrumenten.

Die übrigen Gläser sind von wechselnder Zusammensetzung. Das einfachste, aus unreinem Material gefertigte Glas, das grüne Flaschenglas, ist durch seinen Eisengehalt gefärbt. Die grünen Flaschen enthalten Eisenoxydul, die orangegelben Eisenoxyd. Mitunter ist darin ziemlich viel Aluminiumoxyd, auch Magnesia und Mangan. Das Fensterglas ist gewöhnlich infolge eines Eisenoxydulgehalts etwas blaugrün. Durch Zusatz von Braunstein, der das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt, dessen Färbung schwächer ist, wird die Farbe abgeschwächt. Im Sonnenlicht nimmt dieses Glas langsam, durch Röntgenstrahlen schneller, die schön violette Farbe des Manganosilikats an. Erhitzt man das Glas ziemlich stark, so vergeht diese Farbe wieder, weil das Manganoxyd in das sehr schwach färbende Oxydul übergeht.

Die chemische Analyse zeigt, daß das Fensterglas aus der Zeit des Mittelalters fast unserem jetzigen Flaschenglase entspricht. Es enthält nahezu doppelt so viel Eisenoxyd (3 v. H.) als lezteres und ist daher stark gefärbt. Auch das moderne einfache Fensterglas ist etwas gefärbt.

Die besseren Gläser enthalten nur Spuren von Eisen und kleine Mengen Aluminium. In dieser letzteren Hinsicht sind die billigen Thüringer Gläser die unreinsten. Auch

gewisse Spezialgläser, die nicht für optische Zwecke bestimmt sind, enthalten beträchtlich viel Aluminiumoxyd, so z. B. Baudins Thermometerglas. Die französischen Natrium-Gläser enthalten oft etwas Aluminiumoxyd, die böhmischen Kaligläser ebenfalls, aber weniger.

Die Gläser schmelzen leichter und ihre Härte nimmt ab, wenn der Kali- oder Natrongehalt oder auch der Bleigehalt auf Kosten des Kalk-, Kieselsäure- oder Tongehaltes vermehrt wird. Auch der Zusatz von Borsäure oder von Fluoriden erhöht die Schmelzbarkeit. Die leicht schmelzbaren Gläser lassen sich natürlich leichter bearbeiten, aber sie sind wenig widerständig gegen physikalische und chemische Angriffe. Das harte chemische Glas enthält weniger Kali oder Natron und dafür mehr Kieselsäure. Es werden daraus die Verbrennungsröhren für die chemische Elementaranalyse gemacht und es zeichnet sich durch seine Schwerschmelzbarkeit aus.

Betreffs der optischen Eigenschaften, die eine große Rolle in der Glastechnik spielen, ist zu bemerken, daß die bleihaltigen Gläser ein stärkeres Brechungsvermögen und eine größere Farbenzerstreuung besitzen als die kalihaltigen. Die ersteren nennt man Flintglas, die letzteren Kronglas. Das edelsteinartige Aussehen des Flintglases beruht auf dieser Eigenschaft. Das Flintglas übertrifft in dieser Beziehung den Bergkristall, während dieser wiederum im allgemeinen das Kronglas übertrifft. Die Schönheit des Flintglases wird durch Schliff und Facettierung erhöht. Mit dem billigen Natron, anstatt Kali, erhält man ein minder schönes Glas als das Kristallglas. Dieses wird auch darum Halbkristall genannt. Die Dispersion (Farbenzerstreuung) des Flintglases ist etwa doppelt so stark als die des Kronglases. Infolgedessen ist es möglich, durch Kombination von Linsen aus diesen beiden Glassorten Achromatismus in optischen Instrumenten zu erzielen, was

einen großen Fortschritt auf diesem Gebiete bedeutet. Es war Klingenstierna, der im Jahre 1754 auf diese Möglichkeit hingewiesen hat. Das leichte Flintglas hat eine Zusammensetzung, die ungefähr der Formel $6\,SiO_2$, PbO, K_2O entspricht. Durch Vermehrung des Bleies auf Kosten der Kieselsäure erhält man schwerere Flintgläser von stärkerer Lichtbrechung und Farbenzerstreuung, und das schwerste und stärkstbrechende ist das reine Bleisilikat (22 v. H. SiO_2 und 78 v. H. PbO). Durch Ersatz des Kaliums im Flintglas durch Thallium, dessen Eigenschaften denen des Bleis ziemlich nahekommen, und durch Zusatz von Wismut wird das Lichtbrechungsvermögen des Flintglases noch weiter erhöht. Diesen Gläsern haften aber die Nachteile an, leicht Ritze zu erleiden und auch chemisch leicht angreifbar zu sein. Zur Darstellung von Edelsteinnachahmungen wendet man ein „Straß" genanntes Glas an, das hoch bleihaltig und vergleichsweise wenig kieselsäurehaltig ist. Seine Härte ist jedoch viel geringer als die der Edelsteine und es wird daher leicht zerkratzt und verliert bald seinen Glanz.

Als der große Reformator auf dem Gebiete des optischen Instrumentenbaues, Ernst Abbe in Jena, seine Berechnungen über die beste Art seine Konstruktionen auszuführen anstellte, ward es ihm bald klar, daß es ihm nur dann gelingen würde, sie zu verwirklichen, wenn Gläser gefunden würden, die die dazu erforderlichen Eigenschaften besäßen. Es müßten Gläser sein, aus welchen sich Linsen herstellen ließen, die keine Nebenfarben erzeugten, und solche, die bei starker Lichtbrechung nur schwache Farbenzerstreuung haben oder sich umgekehrt verhalten. Zur Zeit kannte man nur die beiden optischen Gläser: das Flintglas und das Kronglas und die zwischen diesen stehenden Mittelsorten. Das war ein zu geringes Material für die Schaffung neuer Konstruktionen. „Jahrelang haben wir," sagt Abbe von sich

und seinem Mitarbeiter Karl Zeiß, „neben wirklicher Optik sozusagen noch Phantasieoptik getrieben, Konstruktionen in Erwägung gezogen mit hypothetischem Glase, das gar nicht existiert, indem wir die Fortschritte diskutierten, die möglich werden würden, wenn einmal die Erzeuger des Rohmaterials dahin zu bringen sein sollten, für fortgeschrittene Aufgaben der Optik sich zu interessieren". Es wurden Versuche mit Flüssigkeiten gemacht, die die betreffenden Eigenschaften hatten, und dabei vollständig zufriedenstellende Resultate gewonnen, aber diese Versuche konnten aus den angegebenen Gründen nicht in die Praxis übertragen werden. Endlich kam ein junger Doktor, Schott, der Abbes Abhandlungen über diesen Gegenstand gelesen hatte, und erbot sich zur Mitarbeit. So wurden alsbald in kleinem Maßstabe — zwischen 20 und 60 g — Glasschmelzen dargestellt, in denen alle Arten von Substanzen kombiniert waren, die eine glasige Masse ergeben können. Diese Schmelzen wurden mit Hilfe des Spektroskops auf ihre optischen Eigenschaften untersucht, und das preußische Unterrichtsministerium unterstützte diese Arbeiten Es wurde das berühmt gewordene Schottsche Glaslaboratorium gegründet, dem es nach wenigen Jahren gelang, eine große Anzahl solcher Glasarten herzustellen, wie sie Abbe verlangte, und so die Möglichkeit geschaffen, die Mikroskoptechnik zu einer hohen Vollendung zu bringen, und überhaupt alle Arten optischer Apparate herzustellen. Aber man begnügte sich nicht mit diesen großen Erfolgen. Durch Versuche wurden auch Glassorten gefunden, die ein vorteilhaftes Verhalten der Wärme gegenüber zeigen und sich z. B. für Thermometer eignen, die mit der Zeit kaum ihren Nullpunkt verändern. Es wurden alkalifreie Glassorten hergestellt, die der Chemiker zur Aufbewahrung saurer Lösungen benutzen kann, um diese vor Verunreinigung mit Alkali zu schützen, das sie aus gewöhnlichem Glase herauslösen wür-

den. Auch solches Glas wurde hergestellt, das von Wasser nicht wesentlich angegriffen wird und woraus darum Gefäße zur Bereitung von außerordentlich reinem destillierten Wasser verfertigt werden, die anstatt der sonst angewandten Platinapparate benutzt werden können. Auch zu Wasserstandröhren an Dampfkesseln eignet sich dieses Glas, weil es nicht angefressen und zerstört wird. Es wurden ferner Glassorten hergestellt, die bis zu einem 80proz. Feuchtigkeitsgehalt der Luft vollkommene elektrische Isolatoren sind. Wie man sich leicht denken kann, ist dieses Glas den alkalifreien Gläsern für den chemischen Gebrauch nahe verwandt. Führt man in ein Glas Verbindungen leichter Elemente ein, so erhält man ein Material, das die Röntgenstrahlen vergleichsweise nur in geringem Grade absorbiert. Man hat auch Gläser mit vorteilhaften mechanischen Eigenschaften erhalten, die elastisch sind und große Härte und Festigkeit besitzen. Namentlich ihre Festigkeit gestattet Quecksilberthermometer für Temperaturen bis zu 450° C, also bis 100° über den Siedepunkt des Quecksilbers, wobei also ein ganz bedeutender innerer Druck entsteht, zu konstruieren. Das Unternehmen von Schott hatte solchen Erfolg, daß es auch in finanzieller Beziehung gediehen ist.

Als der Krieg ausbrach und die Verbindungen zwischen den Nationen zerstörte, war es den Deutschland verfeindeten Staaten, aber auch den Neutralen nicht mehr möglich, die Glaswaren aus den berühmten deutschen Fabriken zu beschaffen, die die Produktion auf diesem Gebiete vollständig beherrschten. Es wurden daher zur Überwindung der dadurch entstandenen Schwierigkeiten große Glasfabriken besonders in Amerika und in England angelegt, die Ersatz für die fehlenden deutschen Fabrikate schaffen sollten. Das ist auch in vieler Beziehung geglückt, da die Zusammensetzung der deutschen Gläser kein Geheimnis war. Unter den neuen Gläsern nimmt ein amerikanisches Produkt die erste Rang-

stellung ein, welches die Benennung „Pyrex-Glass“ erhalten hat und in den wichtigsten Eigenschaften alle andere bisher gekannte Gläser zu übertreffen scheint. Die Analyse seiner Zusammensetzung, welche im Bureau of Standards in Washington ausgeführt wurde, zeigt folgendes Resultat:

Kieselsäure (SiO_2)	80,5	Proz.
Borsäure (B_2O_3)	11,8	„
Aluminiumoxyd (Al_2O_3)	2	„
Natriumoxyd (Na_2O)	4,4	„
Kaliumoxyd (K_2O)	0,2	„
Kalziumoxyd (CaO)	0,29	„
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	0,25	„
	99,44	Proz.

Der lineare Ausdehnungskoëffizient beträgt für:

Pyrex-Glas	0,00000334
Jenaer Glas	0,00000479
Jenaer Hart-Glas	0,00000603
Böhmisches Glas	0,00000760.

Das spezifische Gewicht des Pyrex-Glases ist 2,25, sein Schmelzpunkt liegt hoch, bei etwa 750° C.

Infolge der geringen Wärmeausdehnung kann es eine plötzliche Temperatursteigerung von 200° ohne zu bersten vertragen und wird in dieser wichtigen Beziehung nur vom Quarz übertroffen. Es hält Stöße sehr gut aus. Ein Becherglas von 400 ccm fiel von einer Höhe von 1,2 m auf eine hölzerne Unterlage, ohne zu zerbrechen. Es wird nicht merklich von Wasser, Säuren und Salzen angegriffen, selbst Fluorwasserstoff wirkt nur langsam darauf ein. Ätzenden Alkalien vermag es, ebenso wie andere Gläser, nicht vollkommen zu widerstehen.

Während man ungewohnte Färbung und Undurchsichtigkeit als Fehler am Glase ansieht, hat man auf anderer Seite aus Schönheitsgründen gefärbte und undurchsichtige Gläser (z. B. Kathedralgläser) hergestellt. Die gebräuch-

lichsten Glasfärbemittel sind: Kobalt für Blau, Eisen für Blaugrün oder Rotgelb, Gold für Purpur, Kupfer mit Eisen und Zinn für Blutrot oder Blaugrün, Chrom für Grün oder Rosa, Mangan für Violett, Titan für bläuliches Rot oder Gelb. Glas, das lange in der Erde liegt, wird irisierend, was durch eine teilweise Auflösung des Glases bewirkt wird. Es wird auch ebenso irisierend, wenn man es einige Stunden lang in verdünnter Salzsäure kocht. Auch an alten Fensterscheiben tritt infolge der lösenden Wirkung des Wassers dieselbe Erscheinung ein.

Wird kalkhaltiges Glas längere Zeit hoch erhitzt, so scheiden sich darin lange Kristallfäden von Pseudo-Wollastonit (Kalziumsilikat) ab und das Glas erhält ein porzellanartiges Aussehen. Man nennt solches Glas Réaumur-Glas, nach Réaumur, der diese Erscheinung zuerst beobachtet hat. Man hat versucht, dieses Glas anstatt Porzellan zu verwenden, das ist aber wegen seiner Zerbrechlichkeit nicht gut möglich.

Glas löst Zinkoxyd in solcher Menge auf, daß dieses beim Erkalten als Zinksilikat in langen Nadeln wieder auskristallisiert. Durch einen Zusatz von Kobalt oder Nickel, die von dem Zinksilikat aufgenommen werden, lassen sich diese Kristalle klar blau oder klar grün färben und man benutzt dieses Verhalten zu dekorativen Zwecken in der Porzellanglasur.

Das Avanturinglas ist von kleinen roten Kupferkristallen durchsetzt, die innerhalb desselben sich ausgeschieden haben. Sie entstehen, wenn Eisenoxydul neben Kupferoxyd im Glase vorhanden ist. Während des Erkaltens reduziert ersteres das Kupferoxyd im Silikat zu Metall, das sich in Kristallform abscheidet.

Es ist oben gesagt worden, daß das Kalziumsilikat ein Bestandteil des Zementes ist. Die Römer gebrauchten ein dem Bimsstein ähnliches vulkanisches Mineral, Puzzo-

lane genannt, zum Bau ihrer berühmten Wasserleitungen. Der berühmte Ingenieur John Smeaton hatte von dem englischen Parlament den Auftrag erhalten, auf einigen dem Winde und den Wellen sehr ausgesetzten Klippen in dem englischen Kanal Leuchttürme zu errichten. Es war schon ein Versuch mit Holzbauten gemacht worden, aber diese sind sehr rasch zerstört worden. Smeaton suchte deshalb ein Material, das, gebrannt und nachher angefeuchtet, im Gegensatz zum gewöhnlichen Mörtel unter Wasser erhärtet, und er fand in Cornwall einen tonhaltigen Kalkstein, der diese Eigenschaft besaß. Durch Vermischung dieses hydraulischen Kalks mit Puzzolanerde erhielt Smeaton im Jahre 1756 einen Zement, mit dem der berühmte Leuchtturm auf Eddystone aufgemauert wurde. Dieser Zement wurde anfänglich Romanzement genannt. Die Puzzolane war jedoch teuer und man suchte deshalb nach einem Kalkstein, der ohne jeden Zusatz durch bloßes Brennen einen Zement gebe. Es wurden auch mehrfach solche Kalksteine gefunden und zahlreiche Patente auf verschiedene Methoden der Zementbereitung genommen, deren wichtigstes der Maurer Aspdin in Leeds 1824 erhielt. Er nannte seinen Zement Portlandzement, da ihm schien, daß er nach seiner Erhärtung einem sehr geschätzten Baumateriale, dem Portlandstein, gliche. Das Ausgangsmaterial war ein Gemenge von kieselreichem Lehm und Kalkstein, das in einem Kalkofen gebrannt wurde. Man fand jedoch sehr bald, daß die so erreichte Brenntemperatur viel zu niedrig war, denn die Hitze müßte so gesteigert werden, daß ein teilweises Schmelzen des Materials erreicht würde. Wir wissen nun, daß diese so hoch sein muß, damit Trikalziumsilikat sich bilden kann. Weitere Versuche mit verschiedenen Mischungen und Brenntemperaturen wurden gemacht und verbesserten nach und nach das Produkt. Der Portlandzement ist den anderen Zementen weit überlegen und man glaubte

allgemein, daß ein besserer Zement gar nicht hervorgebracht werden könne. Die späteren Verbesserungen betrafen hauptsächlich die mechanische Behandlung des Rohmaterials, die auf eine innige Mischung der Bestandteile durch kräftige Mahlung derselben bis zu feinem Mehl abzielen. Die wesentlichen Bestandteile sind Ton, Kalk und Kieselsäure — gewöhnlich kommt auch noch etwas Eisen und Magnesia hinzu, die nicht ohne Wert für die Mischung sind. Alle diese Stoffe, außer dem Kalk, sind auch in der Hochofenschlacke enthalten und so wird diese mit Kalkstein gewöhnlich zu Zement verarbeitet. Zu Anfang war die Zementfabrikation am bedeutendsten in England, nachher in Deutschland, und gegenwärtig stehen die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika an vorderster Stelle.

Nach Meade ist die Zusammensetzung des besten amerikanischen Portlandzements:

Kalk (CaO) . .	63,5 v. H.	Magnesia (MgO) . . .	2,5 v. H.
Kieselsäure . .	22,5 „ „	Eisenoxyd (Fe_2O_3) . . .	2,5 „ „
Tonerde (Al_2O_3)	7,5 „ „	Sulfate (K_2SO_4 u. Na_2SO_4)	1,5 „ „

Die drei letztgenannten Stoffe sind nicht notwendig, aber sie setzen die Brenntemperatur um nicht weniger als 225°, von 1650° auf 1425° herab, was eine große Brennmaterialersparnis bedeutet, die viel wertvoller ist als der geringe durch diese Beimengungen verursachte Verlust an Festigkeit. Durch diese Verunreinigungen erhält der Zement eine graugrüne Farbe — fehlen dieselben, so ist er rein weiß.

Der Zement ist von vielen Forschern untersucht worden. Die wichtigsten Resultate dieser Forschung sind die von den großen physikalischen Instituten in Amerika, dem Bureau of Standards und dem Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution, beide in Washington, herausgegebenen. Nach den im letztgenannten Institut ausgeführten Analysen enthält das gebrannte Produkt (der Klinker) ungefähr

45 v. H. Trikalziumsilikat $(3\,CaO)SiO_2$; 35 v. H. Dikalziumsilikat $(2\,CaO)SiO_2$ und 20 v. H. Trikalziumaluminat $(3\,CaO)Al_2O_3$. Verunreinigungen sind hierbei nicht berücksichtigt worden.

Nach dem amerikanischen Verfahren wird kieselsäurereicher Ton fein gemahlen und geschlämmt, ebenso der Kalkstein. Das Gemenge der beiden wird darauf in Kugelmühlen fein vermahlen und das gewonnene Mehl analysiert und nach Bedarf in seiner Zusammensetzung berichtigt. Die Masse wird in Drehöfen gebrannt. Diese bestehen aus einem schwach geneigt liegenden, mit feuerfesten Steinen ausgefütterten Stahlrohre von 18 bis 45 m Länge und 1,5 bis 2,5 m Durchmesser. Das Rohr ruht auf Rollen und wird mittels eines Zahnrädergetriebes in langsame Umdrehung versetzt. Am oberen Ende wird das zu brennende Material gleichmäßig eingeführt. Infolge der langsamen Drehung des Rohres sinkt es ganz allmählich in einem Zeitraum von fast $1^1/_2$ Stunde nach unten, während ihm von unten her brennendes Steinkohlenpulver von einem Luftstrom entgegengeführt wird. So gelangt es mit einer Temperatur von 1425° ans untere Ende des Rohres und fällt in einen Sammelraum. Der Vorgang ist kontinuierlich, ohne Stillstand fließt das rohe Material, das von den aufsteigenden Verbrennungsgasen vorgewärmt wird, oben in das Rohr und tritt fertig gebrannt unten aus. Der Verlauf des Brennens läßt sich so darstellen:

Rohmaterial	1000°	1000°—1335°
Kalkstein ($CaCO_3$)	Kalk (CaO)	CaO
Kieselsäurehaltiger feuchter Ton: Al_2O_3, SiO_2, H_2O	Tonerde (Al_2O_3)	$5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$
	Kieselsäure (SiO_2)	$2\,CaO \cdot SiO_2$
		$3\,CaO \cdot Al_2O_3$
1335°—1450°	1450°—1650°	Kalter Klinker
CaO	CaO	$2\,CaO \cdot SiO_2$
$3\,CaO \cdot Al_2O_3$	$2\,CaO \cdot SiO_2$	$3\,CaO \cdot SiO_2$
$2\,CaO \cdot SiO_2$	$3\,CaO \cdot SiO_2$	$3\,CaO \cdot Al_2O_3$.
$3\,CaO \cdot SiO_2$	Schmelze	
Schmelze		

Aus unreinem Ton gebrannter Zement enthält etwa 36 v. H. Trikalziumsilikat, 33 v. H. Dikalziumsilikat, 21 v. H. Trikalziumaluminat und 10 v. H. andere Bestandteile (vgl. Meades oben angeführte Analyse). Oft kommt es vor, daß die Brenntemperatur nicht hoch genug war, dann ist die Menge des wertvollsten Bestandteils, des Trikalziumsilikats, vermindert. Mitunter ist auch freier Kalk in solchem Zement, der sehr schädlich ist, wenn er in irgendwie größerer Menge vorhanden ist, da er Wasser aufnimmt und dabei schwillt, so daß das mit solchem Zement hergestellte Mauerwerk reißt.

Der fertige Klinker wird fein gemahlen und damit ist der Zement zum Verkauf fertig.

Mit Wasser gemischt, gibt der Zement eine festwerdende Masse. Der Übergang aus dem Brei in den festen Zustand wird „binden" oder „abbinden" genannt und vollzieht sich in wenigen Stunden. Hernach folgt ein langsames Erhärten, das mitunter ein ganzes Jahr in Anspruch nimmt. Das Dikalziumsilikat bindet sehr langsam und wird deshalb für minderwertig angesehen. Das Trikalziumaluminat bindet und erhärtet rasch, doch ist es etwas wasserlöslich und darum weniger fest und dauerbar. Trikalziumsilikat bindet und erhärtet etwas langsamer als das Aluminat. Es ist der einzige von den drei Komponenten, der für sich allein eine feste Masse gibt, die in bezug auf Festigkeit mit der aus Portlandzement hergestellten Masse verglichen werden kann. Die bindenden und härtenden Stoffe, die aus dem Trikalziumsilikat und -aluminat entstehen, sind amorphe, gelatinöse Massen, wahrscheinlich gelatinöse Kieselsäure und gelatinöse Tonerde. Von diesen beiden hat unzweifelhaft die erstere das stärkere Bindungsvermögen. Eine Bindung durch gelatinöse Kieselsäure hat in der Natur bei der Entstehung des Sandsteins aus durch amorphe Kieselsäure zusammengekitteten Quarzkörnern stattgefunden.

Nach dem oben Gesagten könnte man meinen, daß man einen noch besseren Zement würde erhalten können, wenn man Kalk und Kieselsäure in dem richtigen Verhältnis, wie sie das Trikalziumsilikat bilden, zusammen erhitzte. Dazu wäre aber eine so hohe Brenntemperatur, bis zu 1700°, erforderlich, daß sie schwerlich in ökonomischer Weise praktisch erreicht werden könnte. Fände man ein billiges Flußmittel, das die nötige Temperatur um 2- bis 300° zu erniedrigen erlaubte, so würde dieses Problem gelöst sein.

Die Verwendung des Zements ist in den letzten Jahrzehnten infolge der Einführung des Betonbaues gewaltig angestiegen. Allein in den Vereinigten Staaten sind im Jahre 1915 90 Millionen Faß, entsprechend 15 Millionen Tonnen mit einem Werte von ungefähr 125 Millionen Dollars verbraucht worden. Vor vierzig Jahren war der Verbrauch ganz unbedeutend. Die Betonkonstruktionen werden bei dem Bau großer Gebäude immer mehr vorherrschend.

In letzter Zeit ist vielfach versucht worden, Kali aus kalihaltigen Silikaten, Kaliglimmer u. dgl. m., besonders aber aus Kalifeldspat zu gewinnen. Erhitzt man einen Gewichtsteil Kalifeldspat mit drei Gewichtsteilen Kalkstein eine Stunde lang auf 1300° bis 1400°, so verflüchtigt sich das Kali aus der Masse und schlägt sich bei der Abkühlung der Dämpfe als feiner Staub nieder, während die rückständigen Klinker vermahlen und als Portlandzement gebraucht werden können. Durch einen Zusatz von Chlorkalzium wird der Vorgang beschleunigt, was wahrscheinlich auch durch andere Flußmittel bewirkt werden würde.

Die zur Zementfabrikation angewandten Tone enthalten im allgemeinen etwas Kali, und da die Brenntemperatur bis zu 1400° ansteigt, so dürfte man erwarten, daß auch hierbei sich Kali verflüchtigen und in Dampfform mit den Rauchgasen fortgehen müßte. Man hat in Amerika gefunden, daß dies auch tatsächlich der Fall sei, und hat das verflüch-

tigte Kali aufgefangen. Es ist indessen die Zeit, während der die Masse hierbei die nötige Temperatur von über 1300° besitzt, so kurz, daß die Umsetzung sich nicht gänzlich zu Ende führen läßt und man daher nur einen Bruchteil des vorhandenen Kalis gewinnen kann.

Die Gewinnung des Kalis aus Silikaten, und namentlich aus Feldspat, hat viele Erfinder beschäftigt und es sind mehr als hundert Patente auf die den oben angeführten ähnlichen Methoden genommen worden. Es scheint aber, daß diese ganze Angelegenheit bis jetzt noch nicht so weit gefördert worden ist, daß sie eine größere ökonomische Bedeutung gewonnen hätte.

Der Chemiker William H. Roß an der Washington University der so schnell aufblühenden Stadt Seattle hat den Gegenstand untersucht und die Aufmerksamkeit auf eine Modifikation des besprochenen Prozesses gelenkt, die mehr versprechend zu sein scheint. Er versuchte zunächst das Kali aus dem Feldspat durch Wasserdampf bei einer Temperatur von 500° und dem enormen Druck von 1450 Atmosphären auszutreiben. Dieser Versuch ist ungünstig ausgefallen. Daraufhin erhitzte er den Feldspat mit Kalk in Wasser von 300° und unter einem Dampfdruck von ungefähr 90 Atmosphären und fand, daß hierbei ein großer Teil des Kalis aus dem Feldspat ausgezogen und vom Wasser gelöst wurde. Dieser Anteil war um so größer, je mehr Kalk im Verhältnis zum Feldspat zugesetzt wurde, so daß bei einer doppelt so großen Menge davon als im ersten Versuch, praktisch genommen, der ganze Kaligehalt des Feldspates ausgezogen wurde. Er nahm nun soviel Kalk, daß der nach dem Auslaugen des Kalis verbliebene Rückstand ungefähr dieselbe Zusammensetzung erhielt, wie die Mischung für den Portlandzement. (Der Feldspat enthält zwar 25 v. H. zu wenig Tonerde im Verhältnis zur Kieselsäure, aber das ist nicht von besonders großer Bedeutung.) Nun wurden

die Versuche bei wechselnden Temperaturen fortgesetzt. Dabei stellte es sich heraus, daß schon bei 200° — einem Dampfdrucke von 16 Atmosphären entsprechend — 93 v. H. des vorhandenen Kalis gewonnen werden können. Die Ausbeute wächst mit der Steigerung der Temperatur, aber die Vorteile einer Arbeit bei so geringer Wärme, wie 200°, sind so groß, daß eine Steigerung der Temperatur praktisch ungerechtfertigt wäre. Es würde also vergleichsweise ein leichtes sein, zuerst das Kali aus dem Feldspat auszuziehen und dann den Rückstand zur Zementbereitung zu verwenden, um ein vorteilhaftes Verfahren aufzubauen.

Die auf die Ausnutzung der Silikate gegründeten Industrien erstrecken sich auf einen weiten Bereich. Über den Wert der auf diesem Gebiete jährlich in Deutschland erzeugten Waren liegen keine zuverlässigen Angaben vor. Aber die Differenz zwischen Einfuhr- und Ausfuhrzahlen lehrt, wieviel von diesen Waren noch über das, was zur Selbstversorgung Deutschlands erforderlich war, erzeugt wurde. Im Jahre 1913 machte dieser Betrag für Tonwaren 107 Millionen Mark, für Glaswaren 129 Millionen Mark und für Zement, das seines geringen Preises wegen eine Belastung mit Transportkosten am wenigsten verträgt, immer noch 33 Millionen Mark aus.

6. Kapitel.

Die Chemie der Erdrinde.

Nachdem wir nun die wichtigsten Mineralien, aus denen die feste Erdrinde hauptsächlich besteht, die Kieselsäure und die Silikate, betrachtet haben, können wir zur Besprechung der Veränderungen übergehen, die diese Rinde im Laufe der Zeiten wahrscheinlich erlitten hat.

Das spezifische Gewicht der Erde ist durch sehr genaue Versuche bestimmt und gleich 5,52 gefunden worden. Das mag verwunderlich erscheinen, da die Gesteine, aus denen die feste Erdkruste besteht, nur ein spezifisches Gewicht von nicht mehr als gegen 2,6 haben. Die einzige Erklärung dafür liegt in der Annahme, daß die inneren, den Erdmittelpunkt umgebenden Teile ein noch höheres spezifisches Gewicht als 5,6 haben, und man hat schon seit langem angenommen, daß der Erdkern hauptsächlich aus Eisen bestehe, dessen spezifisches Gewicht 7,9 beträgt. Chladni war wohl der erste, der dies — 1794 — auf Grund der Tatsache, daß die Meteore zum großen Teil aus Eisen bestehen und wegen des Magnetismus der Erde ausgesprochen hat. Späterhin ist ja auch mit Hilfe der Spektralanalyse erkannt worden, daß das Eisen wahrscheinlich der wichtigste Bestandteil der Sonne ist. Nächst dem Aluminium ist es auch das Eisen, das den hauptsächlichsten metallischen Bestandteil der festen Erdrinde bildet. Wir nehmen also an, daß der Erdkern aus, wahrscheinlich geschmolzenen, Metallen, unter denen das Eisen den Haupt-

teil bildet, besteht. Dieser Kern macht etwas mehr als die Hälfte der ganzen Erdmasse aus. Über ihm liegt eine leichtere Masse, deren Zusammensetzung ziemlich den vulkanischen Gesteinen entspricht. An der tiefsten Stelle derselben ist eine Masse vorherrschend, die den schwereren, Eisen- und Magnesia- sowie Tonerdesilikaten enthaltenden Gesteinsarten entspricht. Weiter oben kommt leichteres Material, in welchem Eisen und Magnesium durch die leichteren Metalle Kalzium, Kalium und Natrium vertreten sind, und zuhöchst liegen die kieselsäurereichsten Schichten, die die leichtesten sind. Wahrscheinlich befinden sich alle diese Silikate, mit Ausnahme der obersten erstarrten Schicht, in geschmolzenem Zustande. Diese geschmolzenen Massen entsprechen dem von den Vulkanen ausgeworfenen sog. Magma.

Durch die Analyse der von den Vulkanen ausgeworfenen Produkte erhalten wir ein Bild von der Zusammensetzung dieser Massen. Unter denselben befinden sich reichlich Gase, die in die Luft gelangen und die schon deshalb von Interesse sind, als sie zur Bildung des Luftmeeres beigetragen haben. Über ihre Zusammensetzung sind viele Untersuchungen angestellt worden. Unter den älteren derselben finden wir solche von dem berühmten Chemiker Bunsen (1811—1899), der während eines Besuches auf Island die dortigen vulkanischen Ausdünstungen untersuchte. Er fand in denselben außer den gewöhnlichen Luftgasen noch schweflige Säure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Wasserstoffgas. Die drei letztgenannten in großer Menge. Die Hauptmenge bildet zweifelsohne der Wasserdampf. Ein französischer Chemiker, Brun, hat zwar bestritten, daß sich in den direkt aus dem Innern der Erde durch die Vulkane heraufgebrachten Gasen schon Wasser befinde. Er behauptete, der über den Vulkanen sich ausbreitende Wasserdampf, der sich bei den vulkanischen Aus-

brüchen zu einem heftigen, von vulkanischer Asche geschwärzten Regen kondensiert, stamme von an sich vorhandenem Regen- oder Grundwasser; aber es ist durch Days und Shepherds Untersuchungen der gasförmigen Ausbrüche des Kraters Kilauea auf den Sandwichinseln festgestellt worden, daß das nicht zutrifft, sondern daß das Wasser zum großen Teil aus dem Magma herrührt. Das Wasser enthält verschiedene Salze, Fluoride, Chloride und auch schweflige Säure. Auch Salzsäuredämpfe sind gewöhnlich in den vulkanischen Aushauchungen enthalten. Man nimmt an, daß sie durch die Einwirkung des Wassers auf metallische Chloride, die dadurch in Oxyde verwandelt werden, entstehen. Mit der Abnahme der vulkanischen Tätigkeit treten anstatt der stark saueren Gase, Salzsäure und schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure auf, die schließlich nebst dem Wasserdampf vorherrschend werden. Kohlensäure entströmt auch den Fumarolen und Quellen in den Gegenden, in denen die vulkanische Tätigkeit stark in Abnahme begriffen ist, wie z. B. in der Eifelgegend in Deutschland. Gewöhnlich schließt die vulkanische Tätigkeit damit, daß nur noch Wasser in Dampfform oder in flüssigem Zustand ausströmt. Der Wasserstoff, der von den Vulkanen ausgestoßen wird, wie aus dem Kilauea, verbrennt gewöhnlich sowie er an die Luft tritt. Flaut die vulkanische Tätigkeit ab und sinkt damit die Temperatur, so kann der Wasserstoff der Verbrennung entgehen. In vielen vulkanischen Ausdünstungen hat man auch Sumpfgas gefunden. Ohne Zweifel verbrennt auch dieses gleichzeitig mit dem Wasserstoff sowie es an die Luft kommt, wenn die Temperatur in dem Krater hoch ist. In den heißen vulkanischen Gasen finden sich auch oft Chloride und zuweilen auch Fluoride und Sulfate schwerer Metalle, besonders des Eisens und Kupfers, außerdem auch Chlorammonium und Natrium-, wie auch geringe Mengen Kalium-

salze. Auch Borsäure kommt oft in den vulkanischen Gasen vor. Vielfach setzt sich Schwefel an den Austrittsstellen der vulkanischen Gase an, wie auf Sicilien. Er entsteht durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf den Schwefelwasserstoff oder infolge von Oxydation des letzteren.

Viele Gesteine, wie der Granit z. B., sind tief unter der Erdoberfläche erstarrt und haben deshalb ihren Gasgehalt nicht abgeben können. Die Gase sind in ihnen eingeschlossen geblieben. Zerschlägt man den Stein und erhitzt das Pulver, so treten die Gase aus. Mitunter sind so große Gasmengen eingeschlossen, daß der Stein explodiert, wenn er mit dem Hammer bearbeitet wird. Das ist der Fall mit dem eigentümlich rot gefärbten Quarz von Branchville in Connecticut in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika. Das darin eingeschlossene Gas besteht bis zu 98 v. H. aus Kohlensäure, der Rest ist Stickstoff mit Spuren von den oben genannten Gasen. Granite und Gneise geben Gasmengen 2,5 bis 7, manchmal bis 18mal ihres eigenen Volumens, bei 18° C und Atmosphärendruck gemessen, aus. Dieses Gas besteht hauptsächlich aus Wasserstoff und Kohlensäure, außerdem Sumpfgas, Kohlenoxyd, Stickstoff neben Schwefelwasserstoff. Wasser wird gewöhnlich nicht erwähnt, obgleich es oft den Hauptbestandteil bildet. Gautier berechnete, daß ein Kubikzentimeter des von ihm untersuchten Granits, auf 1000° erhitzt, 20 l Gase und 39 l Wasserdampf von 1000° Temperatur und bei einer Atmosphäre Druck abgeben würde.

Die aus den Vulkanen dringenden Dämpfe greifen in der Regel die umliegenden Gesteinsmassen an und es werden dabei durch die Wirkung der in ihnen enthaltenen Säuren Kohlensäure (aus dem Kalkstein) und Schwefelwasserstoff (aus Schwefelverbindungen) freigemacht.

Die Temperatur der flüssigen Lava ist recht hoch; Day hat sie im Kilauea gemessen und in den äußeren Schichten 1000° C gefunden. Tiefer hinein ist sie selbstverständlich noch höher, was man aus den aus der Lava auskristallisierenden Mineralien schließen kann, die sich darin in geschmolzenem Zustand befunden haben und deren Schmelzpunkte von mehreren Forschern bestimmt und zwischen 1100° und 1500° C liegend gefunden worden sind.

Das erstarrte Magma bildet die sog. plutonischen und vulkanischen Gesteine. Die ersteren, die früher entstandenen, haben sich in größern Tiefen, die letzteren, späteren, nahe an der Erdoberfläche gebildet. Diese letzteren unterscheiden sich, wie oben angedeutet, von den ersteren dadurch, daß das Magma, aus dem sie hervorgehen, Gase abgibt. Je nach den bei dem Erkalten herrschenden Bedingungen und besonders nach der Schnelligkeit, mit der dieses vor sich geht, bilden sich glasartige oder kristallinische Massen. Zwischen den beiden äußersten Grenzen — glasigem und grob kristallinischem Gestein — gibt es allerhand Übergänge. Bei den kristallinischen Gesteinen läßt sich feststellen, was für Mineralien in ihnen enthalten sind und in welchem Verhältnis sie zueinander stehen. Clarke gibt folgende Aufstellung:

Die Feldspatarten machen 59,5 v. H. aus, Hornblende und Pyroxen 16,8 v. H. Quarz 12,0 v. H. Glimmer 3,8 v. H. Die restlichen 7,9 v. H. betreffen Mineralien, die nur in geringen Mengen in den Gesteinen vorkommen. Die Feldspate bilden die Hauptmasse, nach ihnen kommen die eisen- und magnesiumhaltigen Silikate und an dritter Stelle der reine Quarz.

Kommen diese Gesteine in Berührung mit Luft und Wasser, so erleiden sie eine langsam fortschreitende Zersetzung, die sowohl mechanischer als auch chemischer Natur sein kann. Zu den mechanisch wirksamen Faktoren ge-

hören folgende: Die Gletscher schleifen die unter ihnen liegenden Felsen unter Mithilfe der von ihnen mitgeführten Steinbrocken und des Sandes ab. Von diesem zermalmten Gestein lagern sich die gröberen an dem unteren Gletscherrande ab, während die feineren von dem Schmelzwasser, das durch sie milchig getrübt wird, fortgetragen werden. In gleicher Weise arbeiten die Wellen zerbrechend und zermahlend an den Strandklippen und die strömenden Gewässer erodierend an dem Gestein. Das in die Spalten der Steine eindringende Wasser gefriert bei niedriger Temperatur, erweitert die Spalten und sprengt größere und kleinere Stücke los. Der vom Winde gegen die Felsen herangetriebene Sand schleift diese ab, so daß sie mit der Zeit fast Ruinen gleichen. Das geschieht besonders in Sandwüsten, in denen keine Pflanzendecke den Sand bindet. Gewächse, die sich auf Felsen festgesetzt haben, treiben ihre Wurzeln in die Spalten und Risse derselben und tragen so zu ihrer Zerstörung bei.

Die mechanischen Wirkungen sind indessen lange nicht so tiefgreifend, wie die chemischen. In gewissem Sinne kann man die mechanische Zerstörung als eine Vorbereitung für die chemische betrachten, indem sie eine große Angriffsfläche für diese schaffen. Die chemischen Wirkungen gehen zum weit größten Teile vom Wasser und von den darin gelösten Stoffen aus. Aus der Luft nimmt es Sauerstoff und Kohlensäure auf. Während die Luft 21 v. H. Sauerstoff und nur 0,03 v. H. Kohlensäure enthält, enthalten die vom Regenwasser aufgenommenen Gase bei 0° nahezu 34 v. H. Sauerstoff und 3 v. H. Kohlensäure. Bei 25° ist der Sauerstoffgehalt etwas über 34 v. H., der Kohlensäuregehalt dagegen auf fast 2 v. H. gesunken. Sinkt das Regenwasser im Erdboden nieder, so gibt es die aufgenommenen Gase so allmählich ab, daß B. Lepsius hat nachweisen können, daß der Sauerstoffgehalt des Wassers in 25 m Tiefe

fast nur den dritten Teil von dem betrug, den es an der Oberfläche enthielt. Auch die Kohlensäure wird vom Boden aufgenommen, da aber neue durch Grundwasser zugeführt wird, so ließ sich nicht bestimmen, wieviel vom Regenwasser abgegeben wurde. Der in die Erde eingedrungene Sauerstoff bildet daselbst aus den organischen Stoffen Säuren, Humussäure und Kohlensäure. Ein wichtiger Vorgang ist auch die Oxydation des Schwefeleisens (Pyrit), aus dem Eisenoxydsulfat entsteht, das in freie Schwefelsäure und Eisenoxyd zerfällt. Die so entstandene Schwefelsäure greift die im Boden befindlichen Mineralien an und wandelt sie zu Sulfaten um.

Es gibt kaum ein Silikat, das nicht in irgendeinem Maße in Wasser löslich wäre. Infolge solcher Lösung wird Kieselsäure abgeschieden und ein Hydrat mit alkalischer Reaktion gebildet. Es ist schon seit langem bekannt, daß eine große Anzahl von Mineralien, mit Wasser befeuchtet, auf Reagenzpapier — dem von den Chemikern angewandten Lakmuspapier z. B. — alkalisch reagiert. Die Auflösung in Wasser wird durch die Anwesenheit von Kohlensäure in demselben noch bedeutend gesteigert. Die Kohlensäure vereinigt sich mit den frei gewordenen Basen zu sauren Karbonaten, die verhältnismäßig leicht löslich sind. Eine große Reihe von Versuchen ist angestellt worden, um die Löslichkeit verschiedener Mineralien in reinem und in kohlensäurehaltigem Wasser zu bestimmen. Schon 1848 fanden S. B. und R. E. Rogers, daß pulverisierte Hornblende nach 48stündiger Behandlung mit kohlensäurehaltigem Wasser bis zu 1 v. H. aufgelöst worden ist. Gleiche Versuche von R. Müller (1877) ergaben, daß gepulverter Kalifeldspat nach einer 7 Wochen dauernden Behandlung mit kohlensaurem Wasser $1^1/_3$ v. H. seines Kaligehaltes an dasselbe abgibt, neben nur 0,14 v. H. seines Tonerde- und 0,155 v. H. seines Kieselsäuregehaltes. Es ist klar, daß das

Resultat dieser Einwirkung so ausgedrückt werden kann, daß der Feldspat, der aus Tonerde, Kieselsäure und Kali besteht, zum Teil in ein Produkt umgewandelt worden ist, das nur aus Tonerde und Kieselsäure — nebst aufgenommenem Wasser — besteht, und daß dieses Produkt Kaolin ist. Aus anderen Feldspaten entsteht Bauxit oder Laterit, indem eben die Kieselsäure von der Tonerde sich scheidet und darum nur Tonerdehydrat, mit Eisenoxydhydrat vermengt, übrig bleibt. Die letztgenannte dieser beiden Substanzen gibt dem Laterit, der in den warmen Ländern sehr häufig vorkommt, die starke rote Färbung. Bauxit ist ein wichtiges Mineral, er bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Aluminiums. Die nach Müller am stärksten aus den Silikaten durch Wasser ausgezogenen Stoffe sind Kalk, Magnesia und Eisenoxyd. Sie werden in Form saurer Karbonate vom Wasser gelöst und hinweggeführt und fallen später unter Verlust eines Teiles ihrer Kohlensäure aus demselben wieder aus, und bilden so, wo sie abgesetzt werden, neue Lager von Kalkstein, Dolomit und Sumpferz. Diese Versuche sind mit Oligoklas, Hornblende, Olivin und Serpentin ausgeführt worden. Ein Versuch mit Apatitpulver zeigte, daß bedeutende Mengen (gegen 2 v. H.) Phosphorsäure sowohl als auch Kalk in Lösung gegangen waren. Auch aus dem Magneteisenstein hatte das kohlensaure Wasser zwischen 1 und 2,5 v. H. Eisenoxyd herausgelöst. Bei allen diesen Versuchen dauerte die Einwirkung sieben Wochen.

Das kohlensäurehaltige Regenwasser bewirkt also die Auflösung einer ganzen Anzahl Stoffe, darunter Kalk, Magnesia, Alkalien und Eisenoxyd, als kohlensaure Salze, und deren Wegführung von ihrem Ursprungsorte. Das Eisenoxyd fällt bald in Gestalt von Limonit (Sumpfeisenerz) aus, die übrigen, sowie auch zum Teil die gelöste Kieselsäure, werden von den Wasserströmungen weitergetragen. Das, was übrig geblieben ist, bindet Wasser, und so wird

der Feldspat in Quarz und Kaolin oder in Quarz und Bauxit oder Laterit verwandelt und die magnesiahaltigen Mineralien werden in Talk und Serpentin übergeführt. Vom Quarz hinterbleibt ein großer Teil unverändert als Quarzsand.

Das mit mineralischen Stoffen gesättigte, in den Erdboden einsinkende Wasser führt oft auch organische Stoffe mit sich, die reduzierend wirken und so das Eisensulfat wieder in Schwefeleisen zurückverwandeln können. Die Humussäuren geben mit Eisenoxyd harte Massen, die häufig undurchdringliche Lager bilden. Die im eindringenden Regenwasser gelösten Alkalien können auch die Auflösung der Kieselsäure namhaft befördern, und diese gelöste Kieselsäure kann die Sandkörner zusammenkitten, so daß wieder neue Gesteine entstehen im Gegensatz zu der Gesteinzerstörung, die stetig an der Erdoberfläche vor sich geht.

Es sind aber nicht bloß die in Wasser gelösten Körper, die von den Flüssen fortgeschwemmt werden, sondern auch eine Menge fester Stoffe wird mitgeführt. Die gröbsten derselben, Steine und Grus, setzen sich in den Flußbetten ab. Diese, sowie die Sande, die weitergetragen werden, sind Stücke des ursprünglichen Gesteins, doch überwiegt der Quarz in dem Sande, während das übrige teilweise weggewaschen wird und teilweise in hydratischem Zustande im feinen Schlamme sich wiederfindet, der deshalb hauptsächlich Kaolin (Tonerdehydrat) und Eisenoxyd enthält. Der zu Boden gesunkene Schlamm bildet den Ton. Der Schlamm, der aus den von den Gletschern zermahlenen Gesteinen stammt, gleicht in seiner chemischen Zusammensetzung noch dem ursprünglichen Gestein. Das Gletschereis und die niedrige Temperatur haben ihn vor dem Angriff des atmosphärischen Sauerstoffs und der Kohlensäure bewahrt. Die so gebildeten Tone enthalten deshalb mehr lösliche Bestandteile, oft Kalk, als die anderen. Das gilt auch für eine sehr verbreitete, Löß genannte Lehmart, eine äolische

Bildung, d. h. ein durch die erodierende Wirkung des Windes in trockenen Gegenden erzeugtes Produkt. Der Löß kennzeichnet sich durch die scharfkantige Beschaffenheit seiner feinen Teilchen im Gegensatz zu solchen, die vom Wasser gerollt worden sind, und durch die dadurch hervorgerufene hohe Porosität.

Schließlich gelangen die gelösten Stoffe mitsamt dem feinsten Schlamme ins Meer. Der letztere setzt sich in der Nähe des Strandes ab, wenn er nicht durch Strömungen bisweilen weit hinausgetragen wird, wie z. B. von den großen chinesischen Flüssen ins Gelbe Meer, oder von dem Amazonas in den Atlantischen Ozean. Das Absetzen des Schlammes wird durch den Salzgehalt des Meerwassers stark gefördert. Auf dem Meeresgrunde sammeln sich auch große Mengen vulkanischer Aschen an und auch Gesteinstrümmer, die von den Eisbergen vom Lande her weit hinausgetragen werden. Auch der allmählich niederfallende kosmische Staub hat in der Länge der Zeiten zu den Ablagerungen auf dem Meeresgrunde beigetragen. Die Kalk- und Magnesiasalze und auch die Silikate, die in das Meer hinausgetragen werden, werden von Organismen aufgenommen, deren Schalen und Skelette schließlich ebenfalls niedersinken und Ablagerungen bilden. Am mächtigsten sind solche Lager in der Nähe der Küsten, wo sich die Reste von Korallen und Schalentieren anhäufen, um von den Wellen wieder zu Sand vermahlen zu werden. In großen Tiefen liegen kieselhaltige Schichten, von Diatomeen und Radiolarien herrührend, und kalkhaltiger Schlamm, von Globigerinen und Pteropoden herstammend. Alle diese Organismen leben in den höheren Wasserschichten und sinken nach ihrem Tode auf den Meeresgrund hinab. Der größte Teil des Meerbodens wird von einem roten Lehm bedeckt, der aus 60 v. H. Kieselsäure, 16 v. H. Tonerde und 10 v. H. Eisenoxyd, ferner noch Wasser, Magnesia, Kalk, Kali und

Natron, die den Rest bilden, besteht. Diese Zusammensetzung entspricht nahezu der des vulkanischen Gesteins: Diabas. Der berühmte Ozeanograph Sir John Murray betrachtet auch diesen roten Meereslehm als von vulkanischen Auswürfen herstammend.

Die oben besprochene Zertrümmerung und Zersetzung der vulkanischen und plutonischen Gesteine ist von der größten Wichtigkeit für den Bestand des Lebens auf der Erde, insofern als durch sie die lockern oberflächlichen Schichten gebildet werden. Diese bestehen hauptsächlich aus sandiger und lehmiger Erde mit allen Übergängen zwischen beiden. In diesen Erden findet sich noch ein ziemlicher Teil unzersetzter Mineralien neben Kalk und Magnesia, welche für die Pflanzen und damit auch für das Tierleben unentbehrlich sind. Aus solchen lockern Erdmassen können nun wieder Gesteine durch hohen Druck, hoher Temperatur oder durch Zwischenlagerung von zusammenkittendem Material entstehen. Auf solche Weise hat sich der Sandstein aus Sand gebildet, Schiefer aus Ton sowie Kalkstein aus Kreide oder Kalksand. Zwischen diesen bestehen selbtverständlich alle möglichen Übergänge.

Damit Sand zu Sandstein werde, muß ein Klebstoff zwischen die Sandkörner gelangen. Kugelrunde, einander gleich große Sandkörner würden, dicht zusammengepackt, zwischen sich einen freien Raum von 26 v. H. des Gesamtvolumens lassen. Bei unregelmäßig geformten Körnern würde der freibleibende Raum noch größer sein, angenommen natürlich, daß nicht noch feinere Körnchen die Zwischenräume zum Teil füllten. Aber das ist in der Wirklichkeit nicht der Fall. Das strömende Wasser sortiert die Körner und lagert sie nach gleicher Größe geordnet nebeneinander hin. So findet eindringendes Wasser einen großen Spielraum im Sande. Dieses Wasser enthält viele gelöste oder auch aufgeschlämmte Stoffe und diese können zwischen

den Körnern abgesetzt werden und eine verbindende Masse bilden. Meistens ist es aufgelöste Kieselsäure oder Kalziumkarbonat, oder es sind auch andere Kalksalze, Sulfat, Phosphat oder Fluorid, oder Eisen- oder Aluminiumhydrat oder ton- und bimssteinartige Körper. Die eingedrungenen Massen sind der Menge nach weniger als der Sand, zuweilen übertreffen sie aber auch denselben. Je nachdem diese eingedrungenen Massen die Zwischenräume ausfüllen, ergeben sich mehr oder minder kompakte Sandsteine. Es kommt vor, daß die eingedrungene Substanz kristallisiert und Sandkörner in die Kristalle einschließt. Bei Fontainebleau findet sich ein kristallinischer Kalkstein mit einem Einschluß von zwischen 50 und 95 v. H. Sand. Die Zusammensetzung der Sandsteine hängt natürlich von der Art des ursprünglichen Sandes, der reiner Quarz oder mit Feldspat oder Glimmer usw. vermengt sein kann, wie auch davon ab, was das eingedrungene Bindemittel ist.

Die aus größeren Bruchstücken der Gesteine zusammengekitteten Massen nennt man Konglomerate, Puddingstein, Breccie, Grauwacke usw.

Eine merkwürdige Form des Kiesels ist der Flint, der in kultureller Hinsicht eine große Rolle spielt. Man kann sich vorstellen, daß solcher Kieselschlamm, wie er auf dem Meeresgrunde liegt, durch Infiltration von gelöster Kieselsäure, die zwischen den Skeletten einstiger Diatomeen und Radiolarien auskristallisiert, allmählich gehärtet wurde. Der Flint ist nicht amorph, wie oft behauptet wird, sondern mikrokristallinisch. Von mancher Seite wird angenommen, der Flint habe sich auf alten Kalkschalen abgesetzt, von denen der Kalk nach und nach weggelöst und durch Kieselsäure ersetzt worden sei. Derartige Metamorphosen kennt man von Tampa in Florida; sie entsprechen in gewissem Sinne den verkieselten Wäldern in Ägypten und Arizona, bei denen die Kieselsäurelösung in die Holzstämme ein-

gedrungen ist und die organischen Substanzen verdrängt hat. An manchem Flint erkennt man deutlich die Anlagerung der Kieselsäure an die Kieselnadeln der Seeschwämme. So scheinen die meisten Flintklumpen entstanden zu sein, die in Kreidelagern vorkommen, und in denen die Kieselsäure nach und nach das zwischen den ursprünglichen Kieselnadeln eingeschlossene Kalknetz verdrängt hat.

Wird ein äußerst fein verteiltes, besonders Tonerde enthaltendes Material einem hohen Drucke unterworfen, so entsteht eine blätterige, Schiefer genannte, Masse. In diesem Falle ist die Gegenwart eines Bindemittels nicht nötig, obgleich nicht ausgeschlossen. Nach Le Chateliers Ansicht beruht die Plastizität des Tones auf der feinblätterigen Struktur seiner Teilchen. Wahrscheinlich sind es kapillare Kräfte, die dieselben zusammenhalten und das Wasser verhindern, zwischen sie zu dringen und sie voneinander zu trennen. Durch den hohen Druck wird die Berührung zwischen den einzelnen Teilchen des Tones vollkommener und es erfolgt gleichsam eine Zusammenschweißung derselben. Das Wasser wird hinausgedrängt und der Tonschiefer entsteht. Hohe Temperatur beschleunigt den Vorgang. Dabei kristallisieren auch manche Mineralien aus, namentlich Chlorit und Glimmer, wie auch verschiedene Karbonate.

Die Kalksteine sind fast ausschließlich von Organismen gebildet worden. Kalziumkarbonat kann sich wohl aus Wasser ausscheiden, in dem Kalziumbikarbonat gelöst ist, sobald die Kohlensäure entweicht. Aus solchen Ausscheidungen sind die Stalaktiten oder Tropfsteine in Grotten und Kalkbergen entstanden oder der Kalksinter, Tuff, an Quellen, besonders an warmen Quellen. Es können sich auch derartige Absätze im Meere bilden, aber alle diese Bildungen sind ganz unbedeutend. In den allermeisten Fällen wird der Kalk von Organismen ausge-

schieden. Ferd. Cohn hat beobachtet, daß manche Algen, Characeen und Moose am Wasserfalle in Tivoli sich mit Kalkschalen bedecken. Er erklärt dies durch die Annahme, daß diese Pflanzen die Kohlensäure aus dem Wasser einatmen und diesem dadurch die Fähigkeit rauben, das Kalziumkarbonat in Lösung zu halten. Steinmann hat auf einen anderen Vorgang hingewiesen. Die im Wasser lebenden Tiere scheiden eiweißhaltige Stoffe aus, die sich zersetzen und ammoniakalische Produkte liefern. Letztere binden die Kohlensäure der im Wasser gelösten sauren Karbonate, und die entstehenden unlöslichen neutralen Karbonate scheiden sich ab. Infolgedessen bedecken sich sowohl Algen wie besonders Sectiere mit Kalkschalen.

An den Korallenriffen lassen sich die verschiedenen Stadien der Kalksteinbildung leicht beobachten. Neben den lebenden Korallen liegen tote Stücke, die von den Wellen zu Korallensand vermahlen werden, und man kann schon in der Nähe sehen, wie der Sand durch die Kristallisation von Kalziumkarbonat an den Berührungsflächen der Körner zusammengebacken wird, wo diese von den Wogen ungestört liegen. Diese Kristallisation ist eine Folge des Strebens, die Berührungsfläche zwischen dem festen Körper und dem Wasser zu verringern. Schließlich ist eine feste Klippe erstanden, in der man noch Überreste der ehemaligen Korallen unterscheiden kann.

Spring, der zahlreiche Versuche angestellt hat, feste Körper durch Zusammenpressen von Pulvern zu erzeugen, unterwarf trockenes Kalksteinpulver einem Drucke von 6000—7000 Atmosphären und erhielt so nach 17 Jahren einen harten Block, der kristallinischem Kalkstein ähnlich war. Der Prozeß wäre ohne Zweifel rascher verlaufen, wenn das Pulver feucht gewesen wäre.

Der Kalkstein gehört zu den wichtigsten Rohstoffen der chemischen Industrie. In der Hitze verliert er die Kohlen-

säure. Bei etwas über 900° erreicht die entweichende Kohlensäure einen Druck von einer Atmosphäre. Man kann also sagen, daß die Kohlensäure hierbei ganz in derselben Weise wegkocht wie Wasser, wenn dessen Dampfdruck den äußeren Atmosphärendruck übersteigt. Der Kalkstein verwandelt sich dabei in „gebrannten Kalk", Kalziumoxyd. Wird letzterer mit Wasser übergossen, so geht er unter starker Wärmeentbindung in „gelöschten" Kalk über, der eine starke Base ist. Kalkstein ist in der Natur weit verbreitet und man kann darum überall Kalk brennen und sich gelöschten Kalk verschaffen, um mit dessen Hilfe die Basen anderer Salze frei zu machen und sie technisch zu gewinnen. So werden die wichtigsten Basen: Kali und Natron, dargestellt, indem man ihre Karbonate mit gelöschtem Kalk kocht, und Ammoniak durch Erhitzen von Ammoniumchlorid mit gelöschtem Kalk erhalten.

Der Kochpunkt der von dem Kalk weggehenden Kohlensäure steigt mit dem Druck ebenso wie der Kochpunkt des Wassers. Boeke ist es gelungen, durch Druckerhöhung den Kochpunkt der Kohlensäure im Kalkstein so weit zu treiben, daß er dem Schmelzpunkt des letzteren gleich kam, der bei 1289° festgestellt wurde, während der Kohlensäuredruck hierbei 110 Atmosphären betrug. Boeke schmolz auch die dem Kalkstein nahestehenden Karbonate des Bariums und Strontiums, die auch in der Natur als Mineralien vorkommen und Witherit und Strontianit genannt werden. Die Schmelzpunkte lagen bei 1600° und bei 1470°, wobei die Drucke der Kohlensäure 90 beziehungsweise 60 Atmosphären betrugen.

Die von den Organismen ausgeschiedenen Kalkschalen enthalten auch etwas Magnesium, dessen Menge im Durchschnitt kaum 1 v. H. beträgt. Manche Algen setzen mehr Magnesiumkarbonat ab, in manchen Fällen bis 13 v. H. (nach Högbom). Dadurch entstehen magnesiumhaltige

Kalksteine. Högbom hat aber auch nachgewiesen, daß bei der Auslaugung der Karbonate aus diesen durch kohlensäurehaltiges Wasser der Kalk viel schneller fortgeht als die Magnesia und daß sich das Sediment infolgedessen in seiner Zusammensetzung immer mehr dem Dolomit: $MgCa(CO_3)_2$ nähert. Man hat auch gefunden, daß magnesiahaltige Lösungen das Kalziumkarbonat aus dem Kalkstein herauswaschen und es durch Magnesiumkarbonat ersetzen. Dolomit und dolomithaltiger Kalkstein bilden weit verbreitete Gesteine.

Diese Gesteine sind oft eisenhaltig, weil, teilweise unter der Mitwirkung von Pflanzen, auch Eisenkarbonat zusammen mit den Karbonaten von Kalk und Magnesia ausgefällt wird. Das Eisenkarbonat kann ebenso wie das Magnesiumkarbonat das Kalziumkarbonat verdrängen, wenn eisenhaltige Lösungen in Berührung mit Kalkstein kommen. Auf diese Weise können große Lager von Eisenspat oder Siderit (Eisenkarbonat) entstehen. Dieses Mineral verwandelt sich bei Zutritt von sauerstoffhaltigem Wasser leicht in Limonit (Eisenhydrat), der nachher unter der Wirkung von Druck und Wärme in Hämatit (Fe_2O_3) oder in Magneteisenstein (Fe_3O_4) übergeht. Man glaubt, daß die unerhört großen Eisenerzlager am Lake Superior auf diese Weise aus einem ursprünglichen Lager von Eisenspat entstanden sind.

Es ist oben gesagt worden, daß Wärme und Druck die größten Veränderungen an ursprünglich lockeren Erdablagerungen hervorbringen können. Die sogenannten kristallinischen Schiefer, unter denen die wichtigsten Gneis, Glimmerschiefer, Chloritschiefer, Talkschiefer und Marmor sind, haben lange Zeit den Geologen große Schwierigkeiten in der Erklärung ihrer Entstehung bereitet. Einerseits zeigen sie eine ausgeprägte Lagerstruktur wie sedimentäre Ablagerungen, die man als vom Wasser abgesetzt betrachten muß, anderseits sind sie kristallinisch wie die plutonischen

Gesteine, z. B. der Granit. Es finden sich auch alle möglichen Übergänge zwischen Gneis und Granit auf der einen Seite und zwischen Glimmerschiefer und offenbar sedimentärem Tonschiefer auf der anderen Seite. Dem norwegischen Geologen Reusch ist es geglückt, kristallinische Schiefer in der Nähe von Bergen zu finden, die Fossilien — d. h. versteinerte Organismen — enthalten, wodurch bewiesen wird, daß diese Schiefer ursprünglich aus Wasser abgesetzt worden sind. Ein gleiches ist auch bezüglich des bekannten Marmorlagers in Carara der Fall.

Hiermit ist also bewiesen, daß die genannten Gesteine sich von sedimentären Ablagerungen in kristallinische Schiefer verwandelt haben. Diese Umwandlung hat sich bei hoher Temperatur vollzogen, die durch verschiedene Ursachen erzeugt werden konnte. Es konnte Magma in das sedimentäre Lager eingedrungen sein und die betroffenen Schichten sehr hoch erhitzt haben, worauf diese sich langsam abgekühlt haben; es konnten auch die ursprünglich lockeren Ablagerungen mit mächtigen neuen Schichten bedeckt oder durch Faltungen oder Verschiebungen in große Tiefen unter die Erdoberfläche gedrängt worden sein. Unter der Oberfläche steigt die Temperatur um etwa 30° für jeden Kilometer. Handelt es sich bei derartigen Lagern um mehrmals zehn Kilometer, so reicht das schon hin, die Temperatur so zu steigern, daß reichlich Kristallbildung erfolgen kann. Es läßt sich auch denken, daß die starke mechanische Wirkung der Faltungen und Verschiebungen die nötige Hitze erzeugt hat. Bei dieser Hitze haben die wasserhaltigen Mineralien ihr Wasser abgegeben (Dehydratation) im Gegensatz zu dem Verhalten in der Nähe der Erdoberfläche. Die Kohlenstoff enthaltenden Reste der Organismen sind dabei verkohlt und zu Graphit geworden.

Eine Frage von außerordentlichem Interesse, nämlich, wie lange die Erde, die ohne Zweifel ursprünglich durch

und durch gasförmig gewesen ist, schon eine teilweise vom Meer bedeckte feste Rinde hat, ist durch die Forschungen der letzten Jahre mit recht großer Sicherheit beantwortet worden. Zu Anfang dieses Jahrhunderts war man geneigt, diesen Zeitraum zu etwa 100 Millionen Jahren anzunehmen. Als zuverlässigste Schätzung betrachtete man die von Joly berechnete Zeit von 95 Millionen Jahren, die erforderlich gewesen wäre, den Meeren ihren jetzigen Salzgehalt durch die Flüsse zuzuführen. Die Geologen dagegen neigten zu der Annahme, daß schon eine längere Zeit, nämlich 1000 Millionen Jahre, verstrichen sein müsse, seitdem organisches Leben auf der Erde bestehe. Diese Schätzungen waren jedoch sämtlich recht unsicher.

Die Entdeckung der radioaktiven Erscheinungen hat hierin einen vollständigen Umschwung herbeigeführt. Wird ein Radiumpräparat in einem Glasrohre aufbewahrt, so färbt sich dieses allmählich dunkelviolett. Erhitzt man das Glas, so verschwindet die Farbe wieder. Diese Färbung wird von den vom Radium ausgehenden Strahlungen bewirkt und entwickelt sich um so rascher, je mehr Strahlen von dem Präparat ausgesandt werden. Nun wußte man schon lange, daß manche Mineralien, wie Turmalin oder Glimmer, in dünnen Scheibchen unter dem Mikroskop betrachtet, eigentümliche dunkle Knoten, sogenannte „pleochroitische Höfe“ (d. h. Stellen, die, je nach der Richtung, in der sie zum polarisierten Lichte sich befinden, andersfarbig sind) zeigen; und Joly fand 1907, daß diese dunklen Stellen von den Strahlungen kleiner, in ihrer Mitte eingeschlossener Kerne von radioaktivem, Uran enthaltendem Material herrühren. Aus der Messung der Größe und des Urangehalts sowie der Farbintensität dieser Flecken ergab sich, daß ein aus dem unteren Devon herstammendes Präparat ein Alter von etwa 400 Millionen Jahre habe.

Die radioaktiven Stoffe geben Helium aus und verwandeln sich schließlich in Blei. Diese Umwandlung vollzieht sich außerordentlich langsam. Eine Tonne Uran gibt im Laufe eines Jahres nur 0,11 ccm Helium und 0,13 mg Blei. Man kennt verschiedene Mineralien, die sowohl Helium wie Blei enthalten. Strutt, jetzt Lord Rayleigh, hat sich große Verdienste durch die Bestimmung des Verhältnisses von der Menge des Heliums zu der des Urans in Mineralien von bekanntem geologischem Alter erworben. Holmes und Lawson haben das Verhältnis zwischen Blei- und Urangehalt untersucht. Aus den gewonnenen Zahlen kann man auf das Alter des betreffenden Minerals schließen. Dabei ist jedoch, wohl gemerkt, vorausgesetzt, daß in der langen Zeit seit der Entstehung des Minerals kein Helium daraus entwichen ist und daß kein Blei neben dem Uran darin am Anfang enthalten war. Stimmt diese Voraussetzung nicht, so findet man zu wenig Helium oder zu viel Blei und folglich würden die Heliumbestimmungen ein zu niedriges, die Bleibestimmungen ein zu hohes Alter ergeben. Das ist ja an und für sich wahrscheinlich und geht auch klar aus nachstehender kleinen Übersicht hervor. Dieselbe gibt die mittleren gefundenen Alter in Millionen Jahren an, und zwar unter He die durch Helium-, unter Pb die durch Bleibestimmungen ermittelten.

Geologische Periode.	He	Pb
Untere präkambrische Formation	590	1500
Mittlere „ „	380	1300
Obere „ „	267	1200
Silurische Formation	234	450
Devonische „	120	300
Steinkohlen-Formation	137	320
Permische „	41	—
Ältere Eozän-Formation	26	—
Miozän-Formation	6	—
Pliozän-Formation	1,6	—
Pleistozän-Formation	1	—.

Das Atomgewicht des aus dem Uran entstandenen Bleies ist 206, während dasjenige des gewöhnlichen Bleies 207 beträgt. Infolgedessen läßt sich durch die Bestimmung des Atomgewichtes eines in einem Mineral befindlichen Bleies ermitteln, wieviel gewöhnliches Blei darin schon enthalten war, als es sich eben neu gebildet hatte, und so eine Korrektur in die Berechnung einführen. In der obenstehenden Tabelle, die einer Arbeit von Lawson entnommen ist, sind die Zahlen in dieser Weise korrigiert. Es sind darum die aus der Bleibestimmung abgeleiteten Zahlen vermutlich der Wahrheit viel näher als die aus den Heliummessungen berechneten.

Alles in allem, haben die Geologen mit ihren Vermutungen Recht behalten. In der vorkambrischen Periode kamen, soviel wir wissen, noch keine mit Sicherheit nachgewiesene lebende Wesen auf der Erde vor. Daß schon eine feste Erdrinde bestand, ist unzweifelhaft, nach den Schiefern aus jener Periode zu urteilen, die in Skandinavien und in Nordamerika vorkommen. Der finnische Geologe Sederholm hält es für wahrscheinlich, daß ein Teil der Graphitkörner, die in diesen Schiefern gefunden werden, organischen Ursprungs seien. In der kambrischen Periode, von der man annimmt, daß sie so lange gewährt habe wie alle ihr folgenden Perioden zusammengenommen, wie von dem Silur bis jetzt, finden sich gewiß Organismen; man findet solche vereinzelt schon in dem unteren Kambrium. So befanden sich Organismen auf der Erde schon seit 1000 Millionen Jahren und es ist natürlich noch länger her, seit sich die älteste Erdrinde gebildet hat und die ersten Wassermassen im Meere sich gesammelt haben.

7. Kapitel.

Erze und fossile Brennstoffe.

Im Vorhergehenden haben wir die Entwicklung der festen Erdrinde im allgemeinen und ohne Rücksicht auf ihre Bedeutung für uns betrachtet. Es waren eigentlich nur die Eisenerze, die wegen ihrer großen Verbreitung erwähnt worden sind. Der Begriff Erz haftet nur am Wert des Minerals, denn es werden nur solche Metallverbindungen als Erze bezeichnet, aus denen das darin enthaltene Metall mit wirtschaftlichem Erfolg gewonnen werden kann. So nennt man den Schwefelkies, obwohl er ein Eisenmineral ist, nicht Erz, weil die Gewinnung des Eisens daraus unter den gegenwärtigen Verhältnissen die damit verbundenen Kosten nicht decken würde. Die Erze kommen in verschiedentlicher Art vor und haben danach verschiedene Namen erhalten. Die in sedimentären Erdschichten vorkommenden werden Flözerze genannt; sie haben eine große Verbreitung, aber nur geringe Mächtigkeit. Ein Vorkommen dieser Art ist das des Kupferkieses oder Kupferglanzes in Lagen, so dünn wie Messerklingen im Dyas bei Mansfeld. Hierzu gehören auch die Sumpferze und Eisenocker, die in mächtigen Lagern in jüngeren geologischen Formationen verbreitet sind. Auch die großen Minettevorkommen in Lothringen und Luxemburg, die zu den vor kurzem umstrittenen Gebieten gehören, sind dazu zu rechnen, wie auch der wichtige Toneisenstein, in Tonschiefer eingelagerter Eisenspat, der in England der Steinkohlenformation angehört.

Kommt ein Erz in kristallinischem Gestein eingebettet vor, so ist es häufig linsen- oder drusenförmig. Ein solches Vorkommen wird Erzlager genannt, oder, wenn es sich nach einer Richtung stark erstreckt, Erzgang oder -Stock. Dieser Art sind die in den Vereinigten Staaten, in Schweden, Rußland und Algier vorkommenden, für die Industrie so außerordentlich wichtigen Eisenerzlager. Auch Deutschland hat viele solche Erzlager, z. B. bei Freiberg in Sachsen.

Eine dritte und auch allgemeine Art des Vorkommens ist die in Gängen quer zu dem umgebenden Gestein, dessen Lage sie doch auch streckenweise folgen können. Solches Vorkommen ist das gewöhnlichste, besonders für Erze der seltenen Metalle.

Im Vorhergehenden ist auch besprochen worden, wie die im Wasser aufgelösten Metalle von den Flüssen in das Meer oder in Seen getragen und dort, oft unter der Mitwirkung von Organismen sich zu Boden setzen. Auf diese Weise entsteht besonders Kalziumkarbonat, das zwar nicht als ein Erz bezeichnet wurde, weil es nicht zur Gewinnung des Metalles Kalzium verwandt wurde. Kommen Lösungen anderer Metalle, wie des Eisens oder Zinkes mit Kalziumkarbonat in Berührung, so treten diese Metalle teilweise an die Stelle des Kalziums, und es können sich so Erze bilden, die diese Metalle enthalten. Eisen- und Manganoxyde entstehen direkt aus ihren Lösungen. Werden diese sedimentären Ablagerungen Druck und Wärme ausgesetzt, so verlieren sie ihren Wassergehalt.

Im Magma sind alle Arten von Metallen vertreten und aus diesem stammen auch alle Metallverbindungen, die in der Natur vorkommen. Bei seinem Erkalten scheidet das Magma gewisse Bestandteile aus, die bei freiem Ausgang zur Atmosphäre als Vulkangase austreten können; ist dieser Weg nicht frei, so dringen sie in Spalten und Höhlungen ein. Solche Hohlräume können in der Nähe der empordrängen-

den Magmamasse teils durch deren mechanischen Druck auf die umgebenden Schichten, teils auch durch die Schrumpfung des erkaltenden Magmas entstehen. Andere Höhlen, z. B. im Kalkstein, können durch die lösende Wirkung des Wassers gebildet sein. Übrigens finden sich in den lockeren, nahe an der Oberfläche liegenden Erdarten, z. B. im Sande, immer Zwischenräume, durch welche wässerige Lösungen durchsickern können. Ebenso wie die Hauptmasse der Vulkangase zweifellos aus Wasserdampf besteht, so ist auch Wasser in den von dem Magma ausgeschiedenen Massen. Dieses Wasser wird „juvenil" genannt. Es führt mit sich die darin gelösten vulkanischen Ausdünstungen, also die schweflige Säure, die Kohlensäure, das Kohlenoxyd, die Kieselsäure, die Chloride und Sulfide der Alkalien und der schweren Metalle. Doelter und andere Forscher haben nachgewiesen, daß die Sulfide, besonders bei Gegenwart von Alkalisulfiden, in Wasser löslich sind. Unzweifelhaft trägt auch die Kohlensäure dazu bei, deren Löslichkeit zu erhöhen. Zu diesen gelösten Substanzen gesellen sich noch Borsäure und Fluoride. Dringt nun das Wasser, das bei der hohen Temperatur und dem hohen Drucke der eingeschlossenen sauren Dämpfe — Schwefelwasserstoff und Kohlensäure wie auch im minderen Maße Borsäure — eine außerordentlich hohe lösende Kraft besitzt, in Höhlen, die zum Teil mit der freien Atmosphäre in Verbindung sind und auch selbst noch Gase enthalten, so entweichen letztere zum Teil aus ihm und es kühlt sich ab. Infolgedessen vermag es die mitgeführten Stoffe nicht mehr in Lösung zu halten, diese werden ausgeschieden und setzen sich an den Wandungen der Höhlen an. Ein Teil der Kohlensäure fällt in Verbindung mit Kalk und Baryt als Kalkspat und Schwerspat aus, die Fluoride, darunter das schwerlösliche Kalksalz, Flußspat, scheiden sich ab, die Kieselsäure setzt sich als Quarzkristall ab und das Eisen teilweise als Schwefelkies. Diese

Mineralien sind keine Erze, sie werden Gangarten genannt. Das Eisen kann auch als Oxyd ausfallen, das als ein Erz angesehen wird, ebenso das Zinn (das Zinnerz Kassiterit). Kupfer, Zink und Blei scheiden sich gewöhnlich als Schwefelverbindungen aus. Antimon, Arsen und Wismut bilden Schwefelverbindungen. Auch reine Metalle kommen zuweilen in den Erzgängen vor — nicht bloß die edlen: Gold, Silber, Platin usw., sondern auch Quecksilber, Zinn, Antimon und Wismut, was durch die reduzierende Wirkung der vom Magma abgesonderten Gase, die sich z. B. bei Gegenwart von Kohlenoxyd geltend macht, veranlaßt wird.

Es kann sich auch ereignen, daß diese juvenilen wässerigen Lösungen bei ihrem Aufsteigen nach der Erdoberfläche mit anderen Wässern zusammentreffen, die von der Oberfläche kommen und ganz andere Salze und auch Sauerstoff enthalten. Da können nun mannigfache chemische Umsetzungen eintreten. Meistens ist es so, daß, nachdem der Gang mit seinen Mineralien sich gebildet hat, das Wasser von oben nach unten drängt und die Sulfide zu Sulfaten oxydiert, worauf diese als Karbonate ausfallen oder sich zu Oxyden umsetzen können, wie es besonders beim Eisen geschieht. Eine solche auf der Oberseite eines Erzganges vorhandene Bildung von Eisenoxyd oder von dessen Hydrat wird eine „Eisenhaube“ genannt und von den Bergleuten als ein gutes Zeichen für die Anwesenheit wertvoller Erze darunter gehalten. Die durch die Oxydation frei werdende Schwefelsäure sinkt in den Gängen nieder und übt eine stark lösende Wirkung sowohl auf die Mineralien wie auch auf die dieselben umgebende Bergart aus, wodurch wieder eine Menge von chemischen Umsetzungen entstehen können. Gold und Silber verbleiben im metallischen Zustande; sind alkalische Chloride gegenwärtig, so wird letzteres in Chlorid übergeführt, das im oberen Teil unter der Eisenhaube verbleibt. Die anderen metallischen Sulfate wandern nach

unten. Von diesen Sulfaten sind die des Zinks und Kupfers sehr leicht, das des Bleies nur schwer löslich.

Den Erzen gleich an Wert und Bedeutung sind die Kohlen und das Erdöl. Wie die fossilen Kohlen entstanden sind, kann man sich leicht vorstellen. Zwischen den Überresten der abgestorbenen Pflanzen und der reinen Kohle, Graphit, bestehen alle möglichen Zwischenstufen: Torf, Lignit oder Braunkohle, und Anthrazit. Das Holz kann als typische tote Pflanzensubstanz betrachtet werden. Es enthält hauptsächlich zwei Bestandteile, Zellulose und Lignin, in ungefähr gleichen Mengen, und daneben in geringerer Menge Harz und anorganische Verbindungen, die beim Verbrennen Asche hinterlassen. Die Zellulose wird relativ schnell durch Bakterien zerstört, das Lignin wird allmählich verkohlt. Von den anorganischen Bestandteilen und von dem Wassergehalt des Holzes ist in den nachstehend aufgeführten Analysen abgesehen, die der großen Arbeit Clarkes: „Data of Geochemistry" entnommen sind. Analysen, die nur den prozentischen Gehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff angeben, sind übrigens wegen des stark wechselnden Aschen- und Wassergehaltes nicht miteinander vergleichbar. Zum weiteren Vergleich sollen Lignin und Zellulose und auch die verschiedenen Torfe, Braun- und Steinkohlen mit aufgenommen werden.

	C	O	H	N
Zellulose	44,4	49,4	6,2	—
Lignin	47,1	47,0	5,9	—
Holz, Mittelwert	49,3	43,4	6,2	1,1
Sphagnum (Moos)	49,9	42,4	6,5	1,2
Leichter Torf von der Oberschicht	50,6	42,6	5,9	0,9
Torf von Hör, Schonen, Mittelwert	54,1	37,3	6,8	1,8
Schwarzer, schwerer Torf	59,7	32,6	5,5	2,2
Deutsche Braunkohle v. Teudnitz	57,0	35,7	5,9	1,4
Amerikan. „ Mittelwert	74,9	18,5	5,3	1,3
Sardinische „	82,3	10,0	6,5	1,2
Westfälische Steinkohle v. Arnsberg	83,8	29,7	5,0	1,5

	C	O	H	N
Amerik. Steinkohle v. Pa, Md, Va . . .	87,5	5,9	5,2	1,6
„ „ v. Ohio, Ind, IU, Io, Mo	82,9	9,9	5,7	1,5
Schottische „ Mittelwert . .	83,6	9,0	5,5	1,9
Englische „ „ . . .	84,2	8,8	5,6	1,4
Anthrazit v. Wales	92,7	3,1	3,4	0,8
„ Bajewka, Ural	97,5	1,6	0,6	0,3

Je weiter der Verwandlungsprozeß der Pflanzenüberreste fortgeschritten ist, desto höher ist der Kohlenstoffgehalt. Der Stickstoff bleibt nahezu unverändert, der Wasserstoffgehalt sinkt, doch vor dem Übergang in Anthrazit nur mäßig. Dagegen hat sich der Sauerstoff fast um so viel vermindert, als der Kohlenstoffgehalt gestiegen ist, so daß beide zusammen ungefähr 93 v. H. ausmachen, mit Ausnahme vom Anthrazit, bei dem diese Summe 96 v. H. übersteigen kann. Die Verkohlung kann selbtverständlich in dem kohlenstoffreichsten Torfe weiter vorgeschritten sein als in der kohlenstoffärmsten Braunkohle, und die höchst verkohlte Braunkohle kann mit einer schwächst verkohlten Steinkohle gleichwertig sein oder diese übertreffen. Sonst aber ist die Reihenfolge außerordentlich regelmäßig. Schon trockenes Holz oder getrocknetes Torfmoos enthalten mehr Kohlenstoff als das Lignin. Das Sphagnummoos ist mit angeführt worden, weil es die Hauptmasse unter den Moosen der jüngsten Lager ausmacht. Seine Zusammensetzung kommt übrigens der des Holzes sehr nahe, nur hat es einen höheren Aschengehalt. Auffallend ist der hohe Stickstoffgehalt der schwereren (älteren) Torfe, der möglicherweise sehr wertvoll werden kann. Der Torf enthält gewöhnlich viel Kalk und Eisen und in den Torfmooren finden sich oft Lager von Sumpferz. Die in den Torfmooren sich bildende Humussäure gibt mit Kalk und Eisen unlösliche Fällungen. In den leichteren oberen Torfschichten sind die Pflanzenüberreste noch gut erhalten und erkennbar; der mehr vermoderte dunklere

Torf bildet dagegen eine ziemlich gleichförmige teigartige Masse.

Lignit oder Braunkohle ist nicht immer braun, sondern oft schwarz. Es ist dann eine verhältnismäßig junge Kohle aus der mesozoischen oder tertiären Periode. Man hat auch fossile Kohle gefunden, die derjenigen von einem Kohlenmeiler gleicht. Man glaubt, daß dieselbe von ehemaligen durch Blitzschlag entstandenen Waldbränden herrührt. Manche Braunkohle gleicht fast der Steinkohle. Zu den Braunkohlen gehört auch die so harte, glänzend schwarze, Jett genannte Kohle, die zu Schmucksachen verarbeitet wird und der gewöhnlichen Braunkohle nicht im entferntsten ähnlich ist. Diese letztere enthält viel Feuchtigkeit (im allgemeinen 15—20 v. H.), allerdings nicht so viel wie Torf mit 20—30 v. H., aber immer doch mehr als die Steinkohle mit gewöhnlich 3—10 v. H., oder der Anthrazit mit 1,3—3 v. H. Auch Kalk in Form von Gips und Eisen als Schwefeleisen sind in der Braunkohle. Auch Humusstoffe enthalten die Braunkohlen, ebenso wie die Torfe, die in Alkalien leicht löslich sind — und das kann mitunter so weit gehen, daß ein Lignit, wie z. B. die russische Papierkohle, vollkommen in Ammoniak löslich ist. Von Steinkohle wird keine nennenswerte Menge in Alkalien gelöst. Verdünnte — 10prozentige — Salpetersäure greift die Braunkohle bei 70 ° C heftig an, während sie auf Steinkohle ohne Wirkung ist. Selbst eine anthrazitähnliche Kohle, die aus Braunkohle durch „Kontaktmetamorphose" entstanden ist, da eine Lavamasse in ein Braunkohlenlager eingedrungen war, wird ganz merkwürdigerweise von Salpetersäure angegriffen. Es scheint also ein wesentlicher Unterschied zwischen Stein- und Braunkohle zu bestehen. Manche englische Cannelkohle enthält viel — bis über 2 v. H. — Stickstoff, obwohl die darin enthaltenen Fossilien — verkohlte Schachtelhalmgewächse — nicht mehr als $^1/_2$ v. H. enthalten. Man schreibt

diesen hohen Stickstoffgehalt der Beimengung von tierischen Überresten zu, die gleichzeitig mit den Pflanzenresten im Schlamm und Moor eingebettet worden sind und so vor der allmählichen Verbrennung durch den Sauerstoff der Luft bewahrt wurden. Wahrscheinlich haben auch Mikroorganismen, von denen man ebenfalls Überreste in den Steinkohlenbetten gefunden hat, einen großen Einfluß auf die chemischen Prozesse ausgeübt, durch die die Umwandlung der Pflanzenstoffe bewirkt wurde, wie es ja auch jetzt noch in den Torfmooren der Fall ist. Schwefeleisen ist oft in unwillkommener Menge anwesend, denn es veranlaßt oft Selbstentzündung der Kohle und erzeugt böse Gase bei der Destillation oder der Verbrennung.

Die Steinkohlen, von denen oben die Rede war, stammen sämtlich aus der Steinkohlenzeit. Es gibt jedoch auch Steinkohlen aus anderen Perioden, sowohl aus älteren wie auch aus jüngeren. Hierher gehören die Schonenschen Steinkohlen, die in einer „Rhät-lias" genannten, den jüngsten Teilen der Trias- und den ältesten der Juraformation angehörenden Formation, beide aus der mesozoischen Zeit, vorkommen. Mit den nicht besonders mächtigen Kohlenflözen zusammen treten auch Tone und Schiefertone auf, die wegen ihres hohen Kaolingehaltes und ihrer großen Reinheit, besonders wegen ihrer Freiheit von Eisen- und Kalkverbindungen, einen hohen, bei 1700—1800° liegenden Schmelzpunkt besitzen und darum für die Herstellung feuerfesten Materials einen großen Wert haben. Manche darunter schmelzen schon bei 1500° und werden darum für Klinker, Schleusenrohre und solche Artikel benutzt, bei denen ein fester und dichter Scherben erwünscht ist. Der Ton ist oft von beigemengter Kohle schwarz gefärbt, aber das beeinträchtigt seine Feuerfestigkeit nicht.

Der Gehalt der ältesten, Anthrazit genannten Kohle an Kohlenstoff beträgt mehr als 90 v. H. Die aus den älteren

geologischen Perioden, der silurischen, der kambrischen und selbst auch der präkambrischen, stammenden Kohlen zeichnen sich durch einen besonders hohen Kohlenstoffgehalt aus. Sie treten immer in vergleichsweise geringen Mengen auf. Eine präkambrische, „Schungit" nach Schunga in der Nähe des Onegasees genannte Kohle, hat 99 v. H. Kohlenstoff und von Sauerstoff und Wasserstoff nur je $^1/_2$ v. H. Sie kann aber trotzdem nicht als Graphit betrachtet werden, denn sie gibt bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht die für den Graphit charakteristische Graphitsäure.

Die Kohle gibt bekanntlich in der Hitze eine Menge besonders wertvoller Gase aus. Je älter die Kohle ist, desto geringer ist die Gasmenge und desto größer der Rückstand, der Koks. Die Gase sind vielfacher Art: Wasserstoff, Sumpfgas und andere Kohlenwasserstoffe, Stickstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure und etwas Sauerstoff. Die erstgenannten drei bilden den größten Teil der Gesamtmenge, jedes einzelne von ihnen ungefähr $^1/_3$ bis $^1/_4$ derselben, während das nach ihnen folgende Kohlenoxyd nur zwischen 2,5 und 7,5 v. H. wechselt, die Kohlensäure zwischen 0 und 2,7 v. H. und der Sauerstoff nicht über 1 v. H. hinausgeht.

Außerdem entweicht Wasser, in dem Ammoniak und Salze desselben aufgenommen werden. Diese werden auf Ammonsulfat verarbeitet und sind besonders wertvoll. Ebenso wertvoll ist der gleichfalls übergehende Steinkohlenteer, der höhere und aromatische Kohlenwasserstoffe und auch Oxydationsprodukt derselben, wie Phenole, enthält. Auch schwefelhaltige Dämpfe gehen über, die in besonderen Reinigungsapparaten aufgefangen und als Schwefelmaterial verwandt werden. Ganz anders sind die Destillationsprodukte des Holzes beim Verkohlen, die hauptsächlich aus Holzgeist, Essigsäure und Azeton bestehen.

Auch in der Natur entwickeln die verschiedenen Kohlensorten, oft unter der Mitwirkung von Mikroorga-

nismen, Gase. Die in den Torfmooren verwesenden Organismen geben hauptsächlich Stickstoff, Kohlensäure und Sumpfgas aus. Großen Schaden richten in Kohlengruben auftretende Gase, die sog. Grubengase, durch Explosionen an. Lignit entwickelt hauptsächlich Kohlensäure (90 v. H. oder mehr von der ganzen Gasmenge) und ist darum unschädlich. In den von Anthrazit und von Steinkohlen ausgehenden Gasen ist der Kohlensäuregehalt geringer, obwohl er zuweilen ganz bedeutend anschwellen kann — bis über 50 v. H. — und es tritt gewöhnlich Sumpfgas, manchmal Stickstoff, als Hauptbestandteil an ihre Stelle. Es ist bekanntlich das Sumpfgas, das die Explosionen verursacht, wenn es sich, mit Luft gemengt, entzündet.

Die Verkohlung der Pflanzenüberreste verläuft, wie oben gesagt, so, daß sich zunächst eine Art Kohlenwasserstoff mit hohem Kohlenstoffgehalt an Stelle der ursprünglichen Kohlenhydrate und des Lignits bildet und der Sauerstoff allmählich unter Kohlensäurebildung weggeht. Dann gehen Wasserstoff und Sumpfgas weg, wodurch der Wasserstoffgehalt vermindert wird. Insofern ähnelt dieser Vorgang dem bei der Erhitzung von Kohlenwasserstoffen sich abspielenden: flüchtige Kohlenwasserstoffe (in der Hitze auch Wasserstoff) entweichen, während die zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe immer schwerer flüchtig werden, was so viel bedeutet als: sie werden immer kohlenstoffreicher. Auch die reinste Kohle, die so entstanden ist, muß als ein Kohlenwasserstoff mit ganz geringem Wasserstoffgehalt betrachtet werden. Wirklich reiner Kohlenstoff ist nur der als Graphit oder als Diamant kristallinisch vorkommende.

Die verschiedenen Kohlensorten werden nur als Brennmaterial gewertet, und da ihr Heizwert bei gleichem Gewicht sehr verschieden ist, so sind es auch ihre Preise. Der Heizwert des reinen Kohlenstoffs ist 8080 Kilogramm-Kalo-

rien; der des Wasserstoffs — wenn das gebildete Wasser als Dampf weggeht — 28 800 Kilogramm-Kalorien. Je mehr Wasserstoff ein Heizmaterial enthält, desto höher ist im allgemeinen sein Heizwert. Der Heizwert wird beeinflußt durch den Aschengehalt, der keine Wärme produziert, und durch die Feuchtigkeit des Brennmaterials, zu dessen Verdunstung Wärme verbraucht wird. Untenstehend sind die Heizwerte in Kilogramm-Kalorien, der Feuchtigkeits- und Aschengehalt einiger gewöhnlicher Brennstoffe angegeben.

	Feuchtigkeit	Asche	Heizwert
Fichtenholz	20	0,5	3 460
Birkenholz	25	0,5	2 970
Torf	24	7,2	3 550
Braunkohle aus Köflach	28	7,5	3 990
„ „ Parchraz	8	11,2	6 220
Sächsische Steinkohle (Wilhelmsschacht)	4	3,2	7 300
Oberschlesische Steinkohle (Guido-Grube)	2,7	5,0	7 430
Saarkohle (Kreuzgräben)	1,5	4,5	7 622
Ruhrkohle (Konsolidation)	1,7	1,3	7 931
Englische Steinkohle (Newcastle)	1,4	2,9	7 670
Anthrazit	0,7	4,8	8 660
Gaskoks	5,0	8	7 000
Petroleum, Amerikanisches	—	—	10 300
„ Baku	—	—	10 000

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, steigt der Heizwert der Kohle mit ihrem Alter. Die Schonensche Kohle, die wie manche Braunkohlen der mesozoischen Zeit angehört, steht diesen auch in bezug auf Feuchtigkeit und Heizwert nahe.

An letzter Stelle ist der flüssige Brennstoff angeführt. Der Heizwert ist wegen des hohen Gehaltes an Wasserstoff — gegen 14 v. H. — und der Abwesenheit von Feuchtigkeit und Asche besonders groß. Dieser Brennstoff, der hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen besteht, hat ja auch eine immer steigendere Anwendung gefunden.

Das gewöhnliche amerikanische Petroleum kam früher aus Pennsylvanien. Die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe gehören zum allergrößten Teil der Reihe an, deren einfachster Repräsentant das Sumpfgas: CH_4 ist. Die chemische Formel dieser Kohlenwasserstoffe ist C_nH_{2n+2}, worin n eine ganze Zahl bedeutet. Diese Kohlenwasserstoffe werden unter dem Namen Paraffine zusammengefaßt. In den russischen und kalifornischen Erdölen besteht der Hauptbestandteil aus Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n}, sie haben also weniger Wasserstoff als die Kohlenwasserstoffe in den ostamerikanischen Ölen. Außer diesen finden sich in allen Erdölen kleine Mengen von der Benzolreihe angehörenden Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel C_nH_{2n-6}, worin n 6 oder mehr bedeutet. In den Erdölen von Birma und Kalifornien ist auch Naphthalin $C_{10}H_8$ gefunden worden.

Schwefel ist in den meisten Petroleumsorten in chemischer Verbindung, aber gewöhnlich in nur ganz geringen Mengen vorhanden. Im Petroleum von Texas ist freier Schwefel aufgelöst enthalten. Auch etwas Stickstoff ist meistens vorhanden, besonders in kalifornischen Ölen, die im rohen Zustande bis 10 und 20 v. H. Stickstoffverbindungen enthalten. Bisweilen findet man in den Rohölen auch geringe Mengen von Sauerstoffverbindungen.

Die einfachst zusammengesetzten Paraffine vom Sumpfgas CH_4 bis zum Butan C_4H_{10} haben niedrigen Siedepunkt, von —164° des ersteren bis +1° des letzteren steigend, und sind darum bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Sie strömen dort, wo Erdöle vorkommen, aus natürlichen oder künstlich gebohrten Löchern in der Erde aus. An vielen Orten werden sie aufgefangen und in Rohrleitungen weite Strecken als Naturgas für Heizzwecke fortgeleitet. Ihre Hauptmasse ist Sumpfgas. Im Gegensatz zu diesen sind die höchst zusammengesetzten Paraffine bei gewöhn-

licher Temperatur feste Körper. Auch diese kommen frei von ihren flüchtigen Verwandten in der Natur vor und werden auf das bekannte Paraffin verarbeitet. Oft gehen sie unter dem Namen Asphalt oder Erdpech. Mitunter sind sie mit der Bergart vermengt und müssen aus ihr ausgeschmolzen oder herausdestilliert werden. Die harten Asphalte enthalten zwischen 3—10 v. H. Schwefel; die weichen weniger.

Über die Entstehung der in der Erde vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind mancherlei Hypothesen aufgestellt worden. Bekanntlich geben Karbide mit Wasser Kohlenwasserstoffe, namentlich Azetylen. Dieser Kohlenwasserstoff kommt zwar nicht im Erdöl vor, aber er läßt sich durch verschiedene chemische Prozesse in andere Kohlenwasserstoffe überführen. So geht Azetylen in Gegenwart von fein verteiltem Nickel mit Wasserstoff in verschiedene, der Paraffinreihe angehörende Kohlenwasserstoffe über. Kalziumkarbid gibt, mit Ammoniumchlorid erhitzt, verschiedene Kohlenwasserstoffe. Aus diesen Tatsachen schloß der berühmte Chemiker Mendelejeff 1877, daß die Erdöle von Karbiden, besonders von Eisenkarbid, im Innern der Erde, herrühren, die mit Wasser in Berührung gekommen sind. Moissan hat sich dieser Ansicht angeschlossen, dabei jedoch noch für einen Teil der Erdöle einen organischen Ursprung angenommen, und Walden fand eine Stütze dafür in dem Umstand, daß manche Erdöle eine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes bewirken, was nur solchen Produkten eigen ist, die von lebenden Wesen herstammen. Dafür, daß bituminöse Stoffe, wie Erdpech und Steinöl, wenigstens zum weitaus größten Teile organischen Ursprungs sind, spricht auch der Umstand, daß sie erst in Fossilien führenden Lagern vorkommen. In der silurischen und in jüngeren Formationen sind sie in großer Fülle gefunden worden.

Zur Befestigung dieser Anschauung haben besonders Englers Arbeiten aus dem Jahr 1888 beigetragen. Er destillierte Fischöl unter einem Druck von 10 Atm. und bei einer Temperatur von zwischen 320° und 340° und erhielt im Destillat eine reichliche Menge Paraffine von der Art, wie sie im Petroleum vorkommen. Schon im Jahre 1865 hatten Warren und Storer einen ähnlichen Versuch angestellt und dabei außer Paraffinen auch Olefine ($C_n H_{2n}$) und Benzolderivate, also alle Kohlenwasserstoffe des Erdöls erhalten. Auch die Destillation von Pflanzenölen führt zu demselben Ergebnis. Sicherlich ist die Ansicht von dem organischen, hauptsächlich tierischen Ursprung des Erdöls jetzt die verbreitetste.

Recht merkwürdig ist es, daß Salz oder Salzsole oft in Gemeinschaft mit Petroleum auftritt. Das hat zu der Annahme geführt, daß das Petroleum aus organischen Überresten auf dem Grunde stark salzhaltiger Buchten oder von Meeren entstanden sei.

„Es kann kaum bezweifelt werden," sagt eine von der British Association im Jahre 1916 eingesetzte Kommission, „daß es die reichlich vorhandene und leicht gewinnbare Kohle war, die die materielle Grundlage für unseren großen Aufschwung in Handel und Industrie während des vergangenen Jahrhunderts gebildet und uns die vorteilhafte Stellung allen anderen Nationen gegenüber gesichert hat, aber es ist ebenso wahr, daß wir uns nicht länger auf einen solchen Vorteil unseren nächsten Konkurrenten gegenüber berufen können."

Von dem 1913 in Kanada abgehaltenen internationalen geologischen Kongreß ist eine Schätzung der Kohlen aller Art, die bis zu einer Tiefe von 1800 m unter der Erde zugänglich sind, aufgestellt worden. Diese belief sich auf nicht weniger als 7 307 553 Millionen t und verteilte sich wie folgt in Prozenten:

Europa:	Deutschland	5,7 v. H.	Asien:	China	13,5 v. H.
	Großbritannien	2,6 „ „		Sibirien	2,3 „ „
	Rußland	0,8 „ „		Indien	1,2 „ „
	Österreich	0,8 „ „		Übrige Länder	0,3 „ „
					17,3 v. H.
	Frankreich	0,2 v. H.	Amerika:	Ver. Staaten	51,8 v. H.
	Belgien	0,2 „ „		Kanada	16,4 „ „
	Übrige Länder	0,3 „ „		Übrige Länder	0,7 „ „
		10,6 v. H.			68,9 v. H.
	Australien	2,4 v. H.		Afrika	0,8 v. H.

Der Weltverbrauch an fossiler Kohle ist schnell von — in Millionen t — 800 im Jahre 1903 auf 1000 im Jahre 1908 und auf 1250 im Jahre 1913 gestiegen. Nimmt man für die Zukunft einen Jahresverbrauch von, im Mittel, 1500 Millionen t an, so würde der Weltvorrat nicht länger als 500 Jahre ausreichen, d. h. nur halb solange als für die deutschen Kohlen berechnet ist.

Betrachtet man den Verbrauch der größten Industrieländer, so gelangt man zu folgenden Zahlen für die Durchschnittsförderung in Millionen t im Jahre:

Periode	Vereinigte Staaten	Großbritannien	Deutschland
1900—1904	288,2	226,8	112,5
1905—1909	400,5	256,0	139,8
1910—1914	519,2	269,9	168,3

Für Deutschland sind Lignite und Braunkohlen nicht mit eingerechnet. Tatsächlich war darum dessen Stellung günstiger als die Tabelle ausweist.

Die Produktion der Vereinigten Staaten wächst um ungefähr 6 v. H. im Jahre — es berechnen sich darum für 1918 600 Millionen t —, die Produktion Deutschlands um 4 v. H. und Englands um 2 v. H. Geht die Entwicklung auf diese Weise weiter, so wird Deutschland in ungefähr 20 Jahren auf derselben Höhe sein wie England mit jährlich gegen 420 Millionen t.

Daß diese Zahlen in England große Bedenken erregen, ist ja nicht zu verwundern, besonders wenn man überlegt, daß Deutschland, wenn es zu gleicher Produktion wie England gelangt sein wird, mit seinem dann verbleibenden Vorrat noch zweimal so lange wird reichen können als das mächtige Inselreich. Mit einem Jahresverbrauch von 400 Millionen t würden Deutschlands Vorräte in 1000 Jahren noch nicht erschöpft sein, während diejenigen Großbritanniens nur etwa 450 Jahre ausreichen würden; ein, mit historischem Maße gemessen, doch nur sehr mäßiger Zeitraum.

Dagegen würden die Vereinigten Staaten mit einer $2^1/_2$mal größeren Produktion oder einer Milliarde t im Jahre mit Ruhe einer 4000jährigen Dauer entgegensehen können. Es ist somit nicht der geringste Zweifel daran berechtigt, daß die Vereinigten Staaten dereinst die Stellung als die industrielle Beherrscherin der Welt erhalten und befestigen werden, und dies um so mehr, als auch Nordamerika in bezug auf den Reichtum an Eisenerzen, nach allem zu urteilen, ganz erheblich günstiger gestellt ist als Europa.

Durch den Krieg und seine Folgen wie auch durch den Friedensschluß sind sehr große Veränderungen in den Beständen sowie in der Erzeugung der Kohlen, namentlich in den europäischen Staaten entstanden. Deutschland hat einen großen Teil seiner Kohlenfelder verloren, im Saargebiet und in Schlesien, Rußland hat seine polnischen großen Gruben eingebüßt, und auch die österreichischen Kohlenfelder sind größtenteils an die Tschecho-Slowakei und Polen gekommen, während das verarmte Deutsch-Österreich fast leer ausgegangen ist. Die mächtigen Gruben in Nordfrankreich und in Belgien sind durch die deutsche Invasion zerstört worden. Dazu kommt, daß eine große Anzahl Kohlenbergleute aus ihrer Arbeit gerissen wurde oder in den Kämpfen gefallen ist, oder arbeitsuntauglich oder

unwillig durch den Krieg geworden ist. Sie sind zum großen Teil durch ungeübte Kräfte ersetzt worden, was zu Grubenunglücken geführt hat und zur Abneigung gegen die Grubenarbeit. Das hat große Streiks zur Folge gehabt — nicht bloß in Europa, sondern auch in hohem Maße in Amerika. Die Welt leidet darum an beunruhigendem Kohlenmangel und es werden leider noch mehrere Jahre vergehen, bevor wieder normale Zustände eintreten.

Ein sehr großer Teil der in England geförderten Kohle ist in steigendem Maße aus dem Lande ausgeführt worden. Im Jahre 1870 ging ungefähr der achte Teil, aber im Jahre 1913 ein Drittel der englischen Kohlenförderung ins Ausland, und dessen Wert betrug den zehnten Teil des gesamten Ausfuhrwertes, während er 1870 nur den vierzigsten Teil der letzteren betrug. 70 Prozent von aller Kohle, die über See verfrachtet wurde, kamen kurz vor dem Kriege aus England, und das genügte reichlich für die Versorgung der Handelsschiffe, die in große Schwierigkeiten geraten würden, wenn man die Kohlenausfuhr einschränken wollte. In jedem Falle ist es notwendig, daß mit den englischen Kohlenvorräten sparsam gewirtschaftet wird und daß mit den Nebenprodukten, besonders dem Ammoniumsulfat für die Landwirtschaft und dem Steinkohlenteer für die Farbenindustrie, sorglicher umgegangen werde.

Die Gewinnung der flüssigen Brennstoffe spielt lange keine so bedeutende Rolle wie die Kohlenförderung. Europa produziert gegenwärtig (1919) ungefähr 4,1 Millionen t, wovon 2,7 Millionen auf Rußland kommen, 0,7 Millionen auf Rumänien und 0,7 Millionen auf Galizien. Die Vereinigten Staaten haben mit 39,3 Millionen t die Führung auf diesem Gebiete, waren aber vorübergehend um die Jahrhundertwende an zweite Stelle durch Rußland gestellt. Infolge des russischen Zusammenbruchs hat dieses Land seinen alten

Platz zweiter Stelle an Mexiko mit 9,1 Millionen t in 1919 abgetreten. Das Steinöl erschöpft sich viel schneller als die Kohle. Die Produktion ist in den letzten drei Jahrzehnten außerordentlich gestiegen, was aber nur durch die Aufschließung neuer Vorkommen (in Mexiko, Persien, Kanada, Süd-Amerika usw.) und durch neue Bohrungen in den alten Öldistrikten erreicht werden konnte. Der Ertrag der alten Ölgegenden in Pennsylvanien und New-York ist in starkem Rückgang begriffen — schon im Jahre 1880 war die Ölgewinnung in Pennsylvanien nahe an ihrem Höhenpunkt mit 50 Millionen Hektolitern im Jahre. Van Hise berechnet, daß bei derselben Zunahme der Ölgewinnung wie jetzt, der Ölvorrat der Vereinigten Staaten schon im Jahre 1935 erschöpft sein würde, und selbst wenn der Ölverbrauch sich nicht mehr steigern würde, der Vorrat doch nicht für dieses Jahrhundert ausreichen würde. Neuere Daten (1921) verschieben diesen Zeitpunkt, wenn man unveränderten Verbrauch annimmt, auf das Jahr 1953. Die Vereinigten Staaten verbrauchen jetzt 67 v. H. der Weltproduktion und ihr Import von Erdöl übersteigt schon ein wenig den Export. Weitere Ölvorkommen als die oben erwähnten, die aber nur schwach ausgebeutet werden, sind auf Java, in China, Japan und Kurdistan, wie auch bei Rangoon, nahe an der Mündung des Iravaddys in den Ozean. Unter allen Umständen kann man aber in dieser Beziehung nur mit Sorge in die Zukunft blicken.

Wegen der großen Bedeutung der Kohle und des Erdöls für die materielle Kultur sind in mehreren Ländern besondere große Laboratorien zur Untersuchung aller Arten von Brennstoffen und ihrer Produkte geschaffen worden. Das deutsche Kohlenlaboratorium hat sich hauptsächlich um die Darstellung von Ölen aus der Kohle bemüht, die

während des Krieges beinahe unschätzbar wertvoll geworden waren. Durch Extraktion mit flüssiger schwefliger Säure ist es geglückt, aus der Steinkohle ein halbes Prozent eines dickflüssigen, goldgelben Mineralöls zu gewinnen. Beim Erhitzen von Naphthalin — das bei der Gasbereitung aus Steinkohle erhalten wird — mit Aluminiumchlorid gelang es, ein petroleumartiges Öl darzustellen.

Sehr interessant ist die Geschichte der Entwicklung der pennsylvanischen Steinölgewinnung. Die Indianer kannten das Vorkommen von Petroleum an verschiedenen Flußläufen im westlichen Pennsylvanien und benutzten das Öl als Heilmittel. Die weißen Ansiedler folgten dem Beispiel der Indianer, sammelten das Öl, füllten es auf Flaschen und verkauften es als Universalheilmittel gegen alle möglichen Krankheiten. Der Absatz wuchs bald so stark, daß man die Nachfrage nicht befriedigen konnte. Ein Oberst, namens Drake, kam auf den Gedanken, daß man das Öl, da es doch aus der Erde komme, leichter erhalten würde, wenn man Bohrlöcher anlegte. Sein Erfolg war (1859) so groß, daß bald eine Überproduktion entstand. Zur Zeit bestand aber auch ein großer Bedarf an Leuchtöl. Da sandte man das Steinöl an den bekannten Chemiker Silliman am Yale College. Man destillierte das Öl und fand, daß der Anteil desselben, der zwischen 100° und 300° übergeht, sich sehr gut als Leuchtöl verwenden lasse. So begann die Raffination des Steinöls. Was unter 100° und was über 300° kochte, etwa die Hälfte des Destillates, wurde weggeworfen. Es dauerte aber nicht lange, bis man anfing, die über 300° siedenden Anteile als Schmieröle zu schätzen, und um 1870 wandte man sich auch den flüchtigeren, Naphtha genannten, Kohlenwasserstoffen als Brennmaterial zu, aber bis 1900 war das Angebot dieses Materials größer als die Nachfrage. Zu dieser Zeit trat aber durch das Aufkommen der Auto-

mobile, die flüchtige Öle zu ihrem Betriebe erfordern, ein großer Umschwung ein. Die Naphtha eignete sich hierzu ganz vortrefflich. Im Jahre 1910 war die Nachfrage nach Naphtha — auch Benzin genannt — so groß, daß man sich nach neuem Material für ihre Darstellung umsehen mußte. Es war schon bekannt, daß die über 300° siedenden Anteile des Steinöls sich bei der Destillation unter höherem Druck zersetzten. Dabei entstehen neben naphthaartigen Kohlenwasserstoffen und Gasen auch Kohlenwasserstoffe von sehr hohem Siedepunkt, die bei weiter getriebener Zersetzung dem Asphalt von Trinidad ähnlich werden, der selbst wahrscheinlich durch eine Jahrtausende fortgesetzte Abdunstung der leichtflüchtigen Bestandteile aus dem Erdöl entstanden ist. So sind in der fünfjährigen Periode 1913 bis 1917 in den Vereinigten Staaten ungefähr 25 Millionen Hektoliter der nun so wertvollen Naphthaprodukte erzeugt worden. Die Destillation wird bei 5 Atm. Druck mit einem Material vorgenommen, dessen Siedepunkt von 200° bis 350° geht. Die oben erwähnte Darstellung von Petroleum aus Naphthalin kann als ein besonderer Fall der Bildung von Naphthastoffen aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen betrachtet werden.

Solche Sorgen, wie um die Steinöle, machen sich auch, wenn auch im geringeren Grade, wegen der Zukunft fast aller Rohmaterialien geltend. Ein jeder Industrielle sucht seine Produktion so hoch als möglich zu treiben, um den größtmöglichen Gewinn zu erzielen, und macht sich keine Gedanken darüber, wie die Verhältnisse sich nach einem halben oder vollen Jahrhundert gestalten werden. Der Staatsmann jedoch muß einen anderen Maßstab an die Verhältnisse anlegen. Die historische Zeit umfaßt ungefähr 5000 Jahre, und das bedeutet doch nur eine Episode in der Existenz der Menschheit. Ein Staatsmann kann es nicht verant-

worten, eine Entwicklung so weitergehen zu lassen, daß der Menschheit die Möglichkeit zur Fortentwicklung im Verlaufe von wenigen hundert Jahren benommen werden würde. Hier müßte die Gesetzgebung einschreiten. Die einzelnen Nationen suchen, eine jede für sich, vor dem Untergange sich zu retten. Man spricht sehr ernstlich darüber, daß die Ausfuhr von Petroleum aus den Vereinigten Staaten, wenn nicht verboten, so doch erschwert werden müßte, und es macht sich in England deutlich ein ähnliches Streben betreffs der Kohlen bemerkbar. Es wäre aber auch nötig, in gewissen Fällen den Verbrauch einzuschränken. Van Hise fordert, daß das Petroleum nicht mehr wesentlich zur Beleuchtung verwendet werde, dazu sollte Elektrizität dienen, auch als Heizstoff sollte es nicht gebraucht werden, hierfür wäre die Kohle da und für kleinere Maschinen der „Alkohol", der ja in ausreichenden Mengen in unbegrenzten Zeiten wird hergestellt werden können. Ob diese letztere Ansicht richtig ist, kann bezweifelt werden.

Die Sorge um die Rohstoffe wirft schon jetzt ihre düsteren Schatten über die Menschheit. Die Staaten, die Mangel daran haben, werfen lüsterne Blicke auf ihre Nachbarn, von denen es heißt, daß sie mehr haben, als sie brauchen. Und noch mehr wird die Gewinnsucht von den auf der anderen Seite des Weltmeeres gelegenen Ländern angelockt, die von unzivilisierten Stämmen bewohnt sind und deren Interessen nicht von einsichtigen Männern bewacht werden. Die künftige Geschichtsforschung wird es zutage bringen, wie sehr die Begier nach Rohstoffen für die Zukunft an dem großen Unglück schuld ist, von dem jetzt die Menschheit, oder, besser gesagt, die sogenannten zivilisierten Nationen betroffen sind. Es ist klar, daß man einmal dahin kommen muß, ebensowenig dem nationalen Egoismus wie der Gewinnsucht des Industriellen die Lösung

der Frage nach der Ausnützung der Rohstoffe zu überlassen. Die Menschheit muß doch einmal zu der Einsicht kommen, daß sie die Rohstoffe in größtmöglicher Weise für die Zukunft sparen, dagegen aber die Arbeitskraft, die die Sonne über uns in, wie es scheint, unerschöpflicher Menge ausgießt, an deren Stelle setzen muß, sei es direkt in den tropischen Ländern oder indirekt durch die von der Sonne herrührenden Energiemengen, die in den strömenden Wässern und den grünenden Gewächsen angesammelt sind.

8. Kapitel.

Die Chemie des Wassers und der Luft.

Der in chemischer Hinsicht wichtigste von allen in der Natur vorkommenden Stoffen ist das Wasser. Es bedeckt drei Fünftel der Erdoberfläche und bildet in Dampfform einen wichtigen Bestandteil der Luft. In Wolken verdichtet und als Regen niederfallend, erhält es das Leben und bewirkt die stetige Umwandlung der festen Erdrinde. Der Regen nimmt aus der Luft kleine Mengen der in ihr enthaltenen Gase auf, von denen der Sauerstoff und die Kohlensäure von stärkster chemischer Wirksamkeit sind. Wie wir schon im vorigen Kapitel erwähnt haben, löst das kohlensäurehaltige Regenwasser verschiedene Bestandteile der Gesteine und führt sie nieder zum Meere, und indem das Wasser in die Erdschichten einsinkt, ruft es daselbst chemische Umwälzungen hervor. Es löst daselbst, besonders unter Mitwirkung der Kohlensäure, manche Salze, namentlich Kalksalze, und führt diese schließlich ins Weltmeer oder in Salzseen, die keinen Ablauf haben, wie das Kaspische Meer, der Aralsee, der Große Salzsee und das Tote Meer. Gleichzeitig trägt es mechanisch Grus und Schlamm hinaus vor die Flußmündungen, wo sich diese Massen absetzen. Auf der Wanderung nach dem Meere verändert sich allmählich der Charakter der im Wasser gelösten Salze. Im allgemeinen wächst der Salzgehalt mit der Zahl der durchströmten Erdschichten. Aus der angebauten Erde werden vom Wasser schwefelsaure Salze aufgenommen, die Kalisalze werden jedoch im Boden festgehalten. Die Natronsalze werden aus dem Boden gelöst.

Dieser Vorgang ist von höchster Wichtigkeit für die Pflanzen, die das Kali nötig haben, das Natron aber im allgemeinen nicht bedürfen. Während nun Kali und Natron anfänglich zu gleichen Teilen im Quellwasser enthalten sind, steigt die relative Natronmenge immer mehr, je näher das Wasser ans Meer gelangt.

Das Seewasser ist ein bewegliches Element und wird von den kräftigen Strömungen durch das ganze Weltmeer gewirbelt, infolgedessen die Mischung der Salze darin fast überall nahezu dieselbe ist. Die Konzentration ändert sich etwas; sie ist geringer, wo zahlreiche Flüsse einmünden und das Seewasser verdünnen, wie z. B. im Schwarzen Meer, wo sie nur etwa 2 v. H. beträgt, und stärker da, wo starke Verdunstung stattfindet und wenig Zufluß vorhanden ist, wie im Mittelländischen Meere (mit etwa 3,9 v. H.) und noch bedeutender im Roten Meere (mit 4 v. H.). Das Wasser der Ostsee ist minder salzhaltig. Die Ostsee muß als Binnensee betrachtet werden. Der mittlere Salzgehalt des Meeres kann als etwa 3,5 v. H. angenommen werden, den Hauptanteil an den Salzen macht das Kochsalz (Chlornatrium) aus. Die Zusammensetzung des Salzgemisches im Großen Ozean ist in der nachstehenden Tabelle im Mittel nach den 77 Analysen der Challengerexpedition, die der Salze im Atlantischen Ozean im Mittel von 22 Analysen vom Kap der Guten Hoffnung bis England und derjenigen der Ostsee zwischen Gotland und Öland angegeben.

	Großer Ozean	Atlant. Ozean	Ostsee
Chlor (Cl)	55,29	55,20	55,01
Natrium (Na)	30,59	30,26	30,47
Schwefelsäure-Ion (SO_4)	7,69	7,91	8,00
Magnesium (Mg)	3,73	3,90	3,53
Kalzium (Ca)	1,20	1,24	1,67
Kalium (K)	1,11	1,11	1,00
Kohlensäure-Ion (CO_3)	0,21	0,21	0,14
Brom (Br)	0,19	0,18	0,13
	100,01	100,01	99,95

In den Kaliumgehalt des Ostseewassers ist 0,04 v. H. Rubidium mit eingerechnet. Außerdem sind in den Analysen dieses Wassers noch mit 0,05 v. H. andere Stoffe, Eisen, Kieselsäure, und Phosphorsäure angegeben, die in der Tabelle nicht berücksichtigt sind. Darum ist auch die Gesamtsumme kleiner als bei den anderen Wässern.

Auffallend ist es, daß Kieselsäure und Eisen, die doch in durchaus nicht geringen Mengen im Quell- und Flußwasser enthalten sind, aus dem Seewasser so gut wie verschwunden sind. Das ist eine Folge der Organismen, die Kieselskelette und Eisenhydrat aus dem Meereswasser ausscheiden. Auch die Kohlensäure — und die Kalksalze, die im Flußwasser den überwiegenden Teil der Salze bilden, nehmen einen sehr bescheidenen Platz unter den Seesalzen ein. Das erklärt sich aus der geringen Löslichkeit des Kalziumkarbonats im Seewasser. Nach Schlösing löst 1 l Wasser bei 16° C nur 13,1 mg Kalziumkarbonat, entsprechend 5,2 mg Kalzium und 7,8 mg CO_3. In einem Seewasser mit 35 g Salzen im Liter ist der Kalziumgehalt weit größer, nämlich 420 mg gegen nur 74 mg CO_3. Das kommt von dem Gehalt des Seewassers an anderen Kalziumsalzen, hauptsächlich an Chlorid, aber auch an Sulfat. Nach Irvine und Young kann 1 l Seewasser ohne Ca- und CO_3-Ionen 125 mg kristallinisches $CaCO_3$ lösen, die 50 mg Ca und 75 mg CO_3 enthalten. Diese letztere Zahl entspricht sehr nahe den oben angegebenen 74 mg für den Gehalt des Seewassers an CO_3. Das Kalziumkarbonat scheidet sich aus dem Seewasser zum Teil direkt als kristallinischer Kalkstein aus, wie man an der Rhonemündung und an der Küste von Florida wahrnehmen kann, der größte Teil aber wird von Organismen, Korallen, Muscheln und Pteropoden ausgeschieden. In diesen Kalkschalen und Kalkskeletten ist kristallinisches Kalziumkarbonat. Man rechnet, daß jährlich 2300 Millionen t chemischer Stoffe im Meere abgelagert werden, von

denen der größte Teil, gegen 1300 Millionen, Kalziumkarbonat ist, während die restlichen 1000 Millionen t, zum dritten Teil aus ebenfalls durch Organismen ausgeschiedener Kieselsäure und ferner aus etwa 280 Millionen t Magnesiumkarbonat, 60 Millionen t Kali, 75 Millionen t Eisenoxyd und verwandten Oxyden und einem Rest von Sulfaten, die hauptsächlich zu Schwefelmetallen reduziert werden, bestehen.

Der Kohlensäuregehalt des Meerwassers ändert sich mit der Tiefe. An der Oberfläche beträgt er ungefähr 43 mg im Liter, sinkt dann aber schnell, so daß er in 50 m Tiefe nur noch 34 mg beträgt. Am Grunde unter größerer Meerestiefe nähert er sich wieder an 47 mg im Liter. Eine Folge dieser Vermehrung nach der Tiefe zu ist die allmähliche Auflösung der aus den oberen Schichten, in denen das organische Leben herrscht, niedersinkenden Kalkschalen. Darum findet man in einer Tiefe von über 3000 m keine Pteropodenschalen mehr, während die stärkeren Globigerinenschalen noch in 5000 m unter der Meeresoberfläche vorkommen. Und damit hängt es zusammen, daß im Meeresgrunde immer weniger Kalk vorhanden ist, je größer die Tiefe ist. Bei 900 m ist der Kalkgehalt nicht weniger als 86 v. H., bei 4000 m aber nur 47 v. H. und er nimmt so schnell ab, daß in 5000 m Tiefe nur 17 v. H. und in 6000 m Tiefe kaum noch 1 v. H. enthalten ist. In noch größerer Tiefe liegt ein von Eisenoxyd rot gefärbter Ton.

Neben der Kohlensäure werden von dem Meerwasser auch die anderen Luftgase aufgenommen, von denen der Sauerstoff gleich der Kohlensäure von höchster Wichtigkeit für den Bestand des organischen Lebens im Meere ist. Die absorbierte Gasmenge ist um so geringer, je höher die Temperatur ist. Während bei 0 ° C 15,6 ccm Stickstoff von jedem Liter Wasser gelöst werden, beträgt die bei 40 ° C aufgenommene Menge nur halb so viel, vom Sauerstoff werden bei

0° C 8,18 ccm und bei 36° C nur die Hälfte davon absorbiert. In der Luft kommen 21 Raumteile Sauerstoff auf 79 Raumteile Stickstoff, hingegen enthält das im Wasser aufgelöste Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff 34 Raumteile Sauerstoff und 66 Raumteile Stickstoff, wie aus obigen Zahlen hervorgeht.

Der Sauerstoff ist nicht nur für das organische Leben im Meere unentbehrlich, sondern auch wichtig für die Zersetzung der abgestorbenen Lebewesen, die er zu Kohlensäure verbrennt. Aus dieser Rolle des Sauerstoffs erklärt sich die eigentümliche Verteilung der letzteren in den verschiedenen Tiefen des Meeres. Von den oberen Schichten, in denen ein reiches Pflanzenleben herrscht, nimmt der Gehalt des Wassers an Kohlensäure nach der Tiefe zu rasch ab. Während oben 43 mg Kohlensäure im Liter enthalten sind, ist die Menge derselben in 50 m Tiefe auf 34 mg im Liter geschwunden. Weiter abwärts steigt der Gehalt wieder an und beträgt in 90 m Tiefe schon 49 mg. Und dieses Anwachsen rührt von der Verbrennung der toten organischen Überreste her, die in die Tiefe hinabsinken. Von da ab sinkt der Kohlensäuregehalt wieder und beträgt in 200 m Tiefe ungefähr ebensoviel wie an der Oberfläche des Meeres und bleibt so bis zum Meeresgrunde, wo er wieder durch den Zufluß kalter kohlensäurehaltiger Wässer vermehrt wird, ziemlich unverändert.

Infolge dieses Verbrennungsprozesses wird der vom Wasser aufgenommene Sauerstoff verbraucht und der Gehalt daran nimmt nach der Tiefe zu rasch ab. Buchanan fand folgende Zahlen für den Sauerstoffgehalt der verschiedenen Tiefen des Atlantischen Ozeans in der Äquatorialgegend enthaltenen Gase:

An der Oberfläche	33,7 v. H.	in 370 m Tiefe	23,4 v. H.
bei 550 m . .	11,4 „ „	bei 800 m . .	15,5 „ „
bei 1600 m . .	22,6 „ „	unter 2000 m .	23,4 „ „

Auch hier wird die Vermehrung in größeren Tiefen durch den Zustrom kalten Wassers bewirkt.

Im Schwarzen Meere, in dem der Salzgehalt mit der Tiefe stark zunimmt, kann die Abkühlung der Oberschicht im Winter keine Zirkulation des Wassers über eine Tiefe von ungefähr 50 m hervorbringen. Infolgedessen wird kein Sauerstoff in die untersten Schichten gebracht. Die niedersinkenden organischen Stoffe oxydieren sich dort daher auf Kosten der schwefelsauren Salze, aus deren Schwefel Schwefelwasserstoff gebildet wird. Bis 90 m Tiefe ist diese Verunreinigung nicht merkbar, wächst aber von da an sehr schnell, so daß bei 125 m schon 71, bei 200 m 215 und bei 500 m 570 ccm Schwefelwasserstoff (bei 0° und Atmosphärendruck gemessen) in je einem Liter Wasser enthalten sind. Infolgedessen erlischt alles Leben unter 90 m Tiefe. Ähnlich, wenn auch im minderen Maße, verhält es sich in der Ostsee, wo auch an mehreren Stellen, wie in der Tiefe vor Landsort, Schwefelwasserstoffbildung stattfindet. Dieselbe ist jedoch nicht so reichlich, daß sie alles Leben auf dem Meeresgrunde ertöten könnte. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff bewirkt auch die Bildung von Schwefelmetallen sowohl im Wasser als auch auf dem Grunde der See.

Auf diese Weise verwandeln sich die von den Flüssen dem Meere zugeführten Salze allmählich in diejenigen, die oben in der Darstellung der Zusammensetzung des Seewassers angeführt worden sind. Sie sind dort nach den „Ionen“ angegeben, die sich zu Salzen verbinden, was die rationellste Darstellungsweise ist. Früher war es Brauch, fertige Salze oder vielmehr die Salze zu nennen, die man anwenden müßte, um eine gleiche Lösung zu erhalten wie das Seewasser sie darstellt. Eine solche Aufstellung wollen wir nach Dittmar wiedergeben:

Chlornatrium ($NaCl$)	77,76 v. H.
Chlormagnesium ($MgCl_2$)	10,88 „ „
Magnesiumsulfat ($MgSO_4$)	4,74 „ „
Kalziumsulfat ($CaSO_4$)	3,60 „ „
Kaliumsulfat (K_2SO_4)	2,47 „ „
Kalziumkarbonat ($CaCO_3$)	0,34 „ „
Magnesiumbromid ($MgBr_2$)	0,22 „ „
	100,01 v. H.

Das Natrium ist natürlicherweise nicht bloß als Kochsalz im Meerwasser enthalten, sondern auch als Sulfat, und zwar in größerer Menge als Kalium- und Kalziumsulfat zusammengenommen. Ebenso sind Natriumkarbonat und Natriumbromid in größerer Menge zugegen als Kalziumkarbonat und Magnesiumbromid. Die Zusammensetzung des Seewassers in der Weise anzugeben, wie es Dittmar und andere Chemiker in früheren Zeiten getan haben, ist ganz ungeeignet und man ist darum dazu übergegangen, den Salzgehalt eines Wassers nach den Mengen der darin enthaltenen Ionen anzugeben. Will man indessen wissen, wie man artifizielles Meerwasser z. B. für Aquarien darstellen kann, so ist vielleicht die ältere Art übersichtlicher. Man erkennt aus Dittmars Zusammenstellung, daß sieben Neuntel des Salzgehaltes im Meerwasser als Kochsalz daraus gewonnen werden könnten. Das Kochsalz ist dem Menschen äußerst wichtig — ein erwachsener Mensch braucht jährlich 5—6 k davon —, und darum hat man seit Urzeiten das Meerwasser wegen seines großen Salzgehaltes (2,7 v. H.) zur Gewinnung desselben benutzt. Als man noch nicht nötig hatte, mit den Kosten für Feuerung zu rechnen, kochte man das Seewasser ein, bis das auch in der Kochhitze vergleichsweise schwerlösliche Kochsalz sich ausschied. Da die anderen Salze hierbei in Lösung blieben, erhielt man ein nur sehr wenig mit denselben verunreinigtes Produkt. Wurde die Verdampfung weiter getrieben, so schieden sich zum Schlusse auch andere, namentlich die reichlich vorhandenen Magne-

siumsalze aus und verunreinigten das Salz. Es hieß dann, „das Salz habe seine Salzigkeit verloren". Karl XII. von Schweden interessierte sich sehr für das „Salzbrennen" an der schwedischen Westküste; während des Krieges mit Dänemark war es schwer, Schweden mit Kochsalz zu versehen.

Jetzt wird kein Salz mehr durch Einkochen bereitet. In den südlichen Ländern mit ihrer starken Sonnenstrahlung läßt man das Seewasser in flachen Bassins, in die es von der See eingeleitet wird, verdunsten. Große Anlagen dieser Art befinden sich bei Cadiz und bei Figueiras in Spanien, Setubal in Portugal und Cagliari auf Sardinien. Man läßt das Wasser zuerst in einem Klärbassin abstehen, dann kommt es in eine Reihe von Verdunstungsbassins, in denen Gips, Kalium- und Magnesiumsulfat auskristallisieren, worauf es in andere Bassins geleitet wird, in denen sich hauptsächlich das Kochsalz abscheidet. Die übrigbleibende Mutterlauge, die hauptsächlich Chlormagnesium enthält, läßt man ins Meer laufen. Das so erhaltene sehr verunreinigte Salz wird auf Haufen gelegt. Das Chlormagnesium in demselben zieht Feuchtigkeit der Luft an, zerläuft und sickert fort. So reinigt sich das Salz allmählich, es verbleiben doch außer der Feuchtigkeit noch 3 bis 7 v. H. Verunreinigungen darin, mit denen es in den Handel gebracht wird. Will man ganz reines Salz haben, so muß dieses Produkt noch weiteren Behandlungen unterworfen werden. Das Kochsalz gehört zu den wichtigsten chemischen Rohstoffen.

Eine derartige Verdampfung von Seewasser hat im größten Maßstabe in der Natur stattgefunden und auf diese Weise sind die großen Salzlager entstanden, deren bedeutendstes dasjenige bei Staßfurt in Preußen ist. — In den südlichen Staaten der Vereinigten Staaten von Nordamerika will man neuerdings noch viel mächtigere Salzlager gefunden haben. — Im Jahre 1849 untersuchte Usiglio, in welcher Reihenfolge die Salze aus dem bei Cette entnommenen

Wasser des Mittelländischen Meeres sich ausscheiden. Nachdem ein Liter auf die Hälfte eingedunstet war, hatten sich 3 mg Eisenoxyd und 64 mg Kalziumkarbonat ausgeschieden. War das Volumen auf 190 ccm zusammengeschrumpft, so waren weitere 53 mg Kalziumkarbonat nebst 560 mg Gips ausgefallen. Betrug das Volumen nur noch 112 ccm, so waren weitere 906 mg Gips ausgeschieden, und erst von da ab begann das Kochsalz sich abzuscheiden, und als die Konzentration auf 64 ccm erreicht war, hatten sich neben 12,91 g Kochsalz noch 0,198 g Gips, 0,017 g Magnesiumsulfat und 0,043 g Chlormagnesium abgeschieden, das ausgefallene Salz war also ziemlich rein und enthielt nur 2 v. H. fremde Beimengungen. Auch bei weiterer Konzentration, bis auf 30 ccm, wurde noch ein ziemlich reines Salz gewonnen, da dessen Menge, die 10,52 g betrug, nur noch 21 mg Gips, 44 mg Magnesiumsulfat, 58 mg Chlormagnesium und 99 mg Bromnatrium beigemischt enthielt, die zusammen nur 2 v. H. ausmachten. Bei weiterer Konzentration auf 23 ccm ergaben sich 2,27 g Kochsalz mit 25 mg Magnesiumsulfat, 24 mg Chlormagnesium und 52 mg Bromnatrium, zusammen also 4,2 v. H. Verunreinigungen. Bei der letzten Verdunstung bis auf 16,2 ccm betrugen die Verunreinigungen 30,7 v. H. Es fielen hierbei 1,410 g Kochsalz mit 0,538 g Magnesiumsulfat, 0,027 g Magnesiumchlorid und 0,062 g Bromnatrium. In den verbliebenen 16,2 ccm Mutterlauge waren noch 2,59 g Kochsalz, 3,16 g Chlormagnesium, 1,85 g Magnesiumsulfat, 0,33 g Bromnatrium und 0,53 g Chlorkalium enthalten. Man sieht daraus, daß man mit der Verdunstung des Seewassers nicht weiter als bis auf den vierzigsten Teil des ursprünglichen Volumens gehen darf, wenn man daraus ein brauchbares Kochsalz gewinnen will. Bei Usiglios Versuch betrug der Salzgehalt des verwandten Seewassers 3,77 v. H.

Außerordentlich genaue Untersuchungen über die „Ozeanischen Salzablagerungen“ sind von van 't Hoff und seinen Schülern gemacht worden, um die für Deutschlands Handel, Industrie und Landwirtschaft so außerordentlich wichtigen Salzablagerungen näher zu durchforschen. In diesen Lagern finden sich 30 verschiedene Salzmineralien. Die Hauptmenge wird von Chloriden gebildet, nach diesen kommen die Sulfate. In geringeren Mengen sind Borate und Karbonate (Kalkstein) vorhanden, noch weniger Brom oder Jod enthaltende Mineralien, ebenso Ammoniakverbindungen und Nitrate. Auch Kupfer und Helium sind gefunden worden. Van 't Hoff erforschte die Bedingungen, unter denen die in den Staßfurter Lagern vorhandenen Mineralien sich haben bilden können. Die bestimmenden Bedingungen für die Abscheidung eines Salzes aus einer Salzlösung sind in erster Reihe die chemische Zusammensetzung der Lösung, die Temperatur und in sehr geringem Maße der herrschende Druck. Der Einfluß dieses letzteren Faktors ist nicht untersucht worden; van 't Hoff und seine Mitarbeiter haben die Versuche bei gewöhnlichem Luftdruck ausgeführt. Betreffs der Temperatur hat van t'Hoff folgende interessante Verhältnisse gefunden. Die nachstehend angeführten Salzmineralien können sich aus der Salzlösung nicht ausscheiden, wenn die Temperatur niedriger als hier danebengeschrieben ist.

Glauberit ($CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$)	10° C
Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4$)	37° „
Loewit ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4\,2{,}5\,H_2O$)	44° „
Vanthoffit ($3\,Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$)	46° „
Loewit zusammen mit Vanthoffit	60° „
Kieserit zusammen mit Sylvit (KCl)	72° „
Langbeinit zusammen mit Kieserit und Sylvit . . .	85° „

Van 't Hoff nannte diese Salzsammlung „ein geologisches Thermometer“ und neigte zur Annahme, daß, weil die zuletztgenannten Kombinationen an manchen Stellen vor-

kommen, die Temperatur bei der Bildung der betreffenden Lager 72 ° C bis 85 ° C gewesen sein müsse. Das ist indessen höchst unwahrscheinlich. Aus geologischen Gründen nimmt man an, daß die Temperatur an der Erdoberfläche in diesen Gegenden nicht so sehr viel höher war als jetzt. Man könnte auch die Annahme machen, daß die betreffenden Salze sich bei einer Temperatur unter 20 ° C aus einem Seewasser ausgeschieden haben und nachher von sedimentären Ablagerungen überdeckt worden seien. Infolgedessen sei die Temperatur gestiegen. Sie wächst um 30 ° C für jeden Kilometer Tiefe und es wäre darum eine Überdeckung von etwa $2^1/_2$ km genügend gewesen, die Temperatur bis über 85 ° C zu steigern und dadurch eine Umwandlung der Salze zu ermöglichen, worauf Langbeinit mit Kieserit und Sylvit sich haben ausscheiden können. Das hierbei frei gewordene Wasser, das einen Teil der anderen Salze löste, wurde in den Spalten des Gebirges heraufgepreßt. Kühlte sich die Masse wieder bis zur jetzigen Temperatur ab, so konnten doch nicht die früheren Salzmineralien sich wieder bilden, da die dazu nötigen Bestandteile von der heraufgedrückten oder durch Diffusion fortgeführten Salzlösung weggenommen worden waren. Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, daß das Kalziumsulfat in diesen Ablagerungen ursprünglich wasserhaltig, also als Gips, ausgefallen ist, und das erfordert eine Temperatur in der Salzlösung von nicht über 25 ° C. Wahrscheinlich hat sie irgend um 10 ° bis 20 ° gelegen.

Die genannten Ablagerungen sind von einer außerordentlichen Mächtigkeit. Bei Sperenberg, in der Nähe von Berlin, hat man bis 1460 m Tiefe gebohrt, ohne die Sohle des Lagers zu erreichen. Sie müssen sich auch über sehr große Räume vom Elsaß bis ins nördliche Hannover und weiterhin nach Schlesien und Polen erstreckt haben. Das Salzmeer muß ein Areal von ungefähr 250 000 Quadratkilometer bedeckt haben. Die riesigen Mengen von Salz und Gips, die

sich darin abgesetzt haben, entsprechen einer Meerwasserverdunstung von ungefähr 100 Kilometer Meerestiefe. Da das betreffende Meer zweifellos viel flacher war, kaum 1 km im Mittel tief, so mußte die Wasserverdunstung durch sehr lange Zeiträume fortgegangen sein und das Wasser zum Schluß sich in einigen kleineren Becken gesammelt haben, wo die Kristallisation sich vollzog. Ein Beispiel aus der Gegenwart, das diese Verhältnisse beleuchtet, liefert die Bucht Karaboghas an der östlichen Seite des Kaspischen Meeres. Infolge der starken Verdunstung und bei dem Mangel an Zufluß frischen Wassers aus den umgebenden Landesteilen entsteht ein immerwährender Zustrom aus dem Kaspischen Meere nach dieser Bucht, wodurch täglich nicht weniger als 350 000 t Salze in dieselbe eingeführt werden. Ihr Wasser ist so salzig, daß nichts Lebendiges darin fortkommen kann, und sich Salzmassen daraus abscheiden. Am Strande setzen sich Gipskristalle an und, im Winter, Natriumsulfat, das sich im Sommer, da das Wasser wärmer wird, wieder auflöst. Das Kochsalz, das die Hauptmenge des Salzgehaltes im Wasser ausmacht, verbleibt in Lösung.

Die Salzlager sind schon seit dem 13. Jahrhundert, wahrscheinlich schon länger ausgebeutet worden. In den betreffenden Gebieten traten stark salzhaltige Quellen auf, deren Wasser auf den sog. Gradierwerken konzentriert und dann zur Salzgewinnung eingekocht wurde. Späterhin wurden Bohrlöcher bis zur Salzschicht niedergetrieben, aus denen das Salzwasser gepumpt wurde. Im Jahre 1843 wurde bei Staßfurt ein Schacht bis auf das Salzlager niedergetrieben. Die obersten Schichten des Lagers erwiesen sich so sehr durch Magnesia verunreinigt, daß man sie nicht gebrauchen konnte und als „Abraumsalz" beiseite tun mußte. Bald jedoch wurde ihr großer Kaligehalt entdeckt, der sie zu einem höchst wertvollen Produkte machte, denn sie sind der

Rohstoff für die Gewinnung des der Landwirtschaft und der Industrie unentbehrlichen Kalis geworden.

Man hat außerhalb Deutschlands eifrig nach solchen Kalivorkommen gesucht, bisher aber keinen größeren Erfolg gehabt. Nur in den alten, von den Römern betriebenen Salzwerken in Cardoña in Spanien hat man vor einigen Jahren Kalisalze gefunden. Diese Werke sollen von Franzosen angekauft worden sein. Über ihren Wert kann man noch nichts sagen. In Argentinien kommt bei Leoncito ein Steinsalz mit 17,5 v. H. Chlorkalium vor. Manche Algen nehmen Kali aus dem Seewasser auf und man hat in Nordamerika versucht, es aus deren Asche zu gewinnen, die Resultate scheinen aber ökonomisch nicht befriedigend zu sein. Der bis jetzt am meisten versprechende Weg der Kaligewinnung, außer dem Bergbau, scheint die schon erwähnte Ausnutzung des Staubes beim Zementbrande, die jedoch wenig ergibt.

Steinsalzlager, gewöhnlich auch Gips enthaltend, sind sehr verbreitet. In Polen, Österreich, Ungarn, Rumänien, Spanien, Nord-Afrika, Zentral-Afrika, Nord-Amerika, besonders in Louisiana und Texas, aber auch in den Staaten New-York, Utah und Kanada sind sie sehr häufig. Auch in Argentinien und auf einigen Koralleninseln im Stillen Ozean finden sich welche. Die letzteren, hauptsächlich aus Gips bestehenden, sind deutlich durch Eintrocknung von Lagunen entstanden. Auch in Indien sind große Steinsalzlager vorhanden.

Genau so wie das Weltmeer zu der Mehrzahl der Flüsse verhalten sich die ablaufslosen Salzseen zu ihren Zuströmungen. Je nach der besonderen Beschaffenheit dieser letzteren gestaltet sich auch die Zusammensetzung der in ihnen sich anhäufenden Salze.

Das Wasser des bekannten Salzsees in Utah gleicht ziemlich demjenigen des Weltmeeres. Seine Salzmasse hat etwas mehr Natrium und Kalium und etwas weniger Magnesia,

Sulfat, Bromide und Karbonate als das Ozeanwasser. Der gesamte Salzgehalt ist wechselnd; im Oktober 1913 betrug er 20,3 v. H. In den westlichen amerikanischen Staaten Nevada und Kalifornien befinden sich einige stark alkalische Seen, wie der Große Sodasee in Nevada und der Boraxsee in Kalifornien, die hauptsächlich Kochsalz enthalten, aber daneben auch mitunter bedeutende Mengen Borax. Mehrere von ihnen werden zur Gewinnung dieser Stoffe ausgenutzt. Ähnliche Seen sind auch in Südamerika, in Asien und Afrika vorhanden.

Der größte ablauflose See ist das Kaspische Meer. An der Mündung der großen in ihn sich ergießenden Ströme, des Urals und der Wolga, ist das Wasser nur schwach salzig, auch im ganzen See, von der Karaboghasbucht abgesehen, in der der Salzgehalt 29 v. H. erreichen kann, ist im Mittel nur etwa 1,3 v. H. Salz enthalten. Der Aralsee hat ein ähnliches Wasser, nur mit etwas mehr Sulfat und etwas weniger Chloriden. Diese beiden Seen enthalten mehr Sulfat und weniger Chloride als der Ozean, auch mehr Magnesium und Kalium, aber weniger Natrium als dieser.

Das Tote Meer ist ganz anderer Natur. Hier steigt der Salzgehalt von 19 v. H. im Oberflächenwasser am Nordende des Sees bis 26 v. H. in 300 m Tiefe im Süden bei Ras Feschkah. Zum Vergleich seien hier unten die Analysen der Salze dieser Seen angeführt:

	Kaspisches Meer	Karaboghas	Totes Meer (Nord)	Totes Meer (Süd) 300 m
Chlor (Cl)	42,04	53,32	65,81	67,30
Brom (Br)	0,05	0,06	2,37	2,72
Schwefelsäure-Ion (SO_4)	23,99	17,39	0,31	0,24
Kohlensäure-Ion (CO_3)	0,37	—	—	—
Natrium (Na)	24,70	11,51	11,65	5,50
Kalium (K)	0,56	1,89	1,85	1,68
Kalzium (Ca)	2,29	—	4,73	6,64
Magnesium (Mg)	5,97	15,83	13,28	15,92
	99,97	100,00	100,00	100,00
Totaler Salzgehalt in Prozenten	1,294	28,50	19,22	26,00

Der wesentliche Unterschied zwischen den Salzen der Karaboghasbucht und denen des Toten Meeres besteht in der fast vollständigen Abwesenheit der Sulfate in dem letzteren, dagegen sind die Chloride vermehrt. Dann fehlen die Kalksalze im ersteren und sind im letzteren reichlich vorhanden. In beiden Fällen fehlen Karbonate. Auffällig ist der hohe Bromgehalt im Toten Meere.

Die Zusammensetzung der in den ablaufslosen Seen sich absetzenden Salzmassen beruht natürlich auf der Zusammensetzung des Wassers in dem betreffenden See. Manche dieser Seen trocknen im Sommer vollständig aus, so z. B. in vielen Fällen in Nevada und in Kalifornien in Nord-Amerika. Aus den Sodaseen bei Ragtown in Nevada kristallisiert fast ausschließlich neutrales und saures Natriumkarbonat aus, das mit 2—3 v. H. Kochsalz und Natriumsulfat zu gleichen Teilen verunreinigt ist und in der Hauptsache aus Trona Na_2CO_3, $NaHCO_3$, 2 H_2O besteht. Dieses Salz wird in großen Mengen aus einigen dieser Seen, wie aus dem Owens Lake in Kalifornien ausgebeutet. In gleicher Weise wird aus einigen Seen in Kalifornien Borax gewonnen, der daselbst auskristallisiert. Nach Geo. F. Becker werden diese Seen aus Quellen gespeist, die vulkanischen Ursprungs sind und nicht nur Borsäure, sondern auch Ammoniak enthalten. Ähnlich sind die vulkanischen Dämpfe der Fumarolen in Toskana, die ebenfalls industriell ausgenutzt werden. Die Wasserdämpfe derselben werden auch zum Betriebe von Dampfmaschinen benutzt. An mehreren anderen heißen Quellen im Yellowstone-Park und in Venezuela hat man ebenfalls die Zusammengehörigkeit der Borsäure- und Ammoniaksalze beobachtet. In den seit langem ausgebeuteten Boraxvorkommen in Tibet, die von heißen Quellen herstammen, sind ebenfalls Ammoniaksalze vorhanden neben Schwefel, der oft derartige Vorkommen begleitet. In den kalifornischen Wüstengebieten vertreten Nitrate die Ammoniaksalze in den Borax-

vorkommen. Das ist auch der Fall bei den wichtigen Vorkommen von Natronsalpeter in den Tarapaca- und Atacamawüsten in Chile und in den Boraxvorkommen in Argentinien und den Kalisalpetervorkommen bei Cochabamba in Bolivien.

Die Nitrate sind hoch schätzbar. Sie entstehen in der Natur durch die Einwirkung von Mikroorganismen auf stickstoffhaltige organische Stoffe. In feuchten Gebieten werden die Nitrate gelöst und von den Pflanzen ausgenutzt. Darum kommen größere Ansammlungen von Nitraten nur in trockenen oder Wüstengegenden vor. Die größten Nitratlager sind die obengenannten in den Atacama- und Tarapacawüsten. Weitere Nitratlager befinden sich in Bolivien, Columbien und Argentinien. Über die Entstehung dieser so wichtigen Salpeterlager sind viele Ansichten geäußert worden. Das Wahrscheinlichste ist wohl, daß sie vulkanischen Ursprungs sind, daß aber von Organismen zersetzte organische Stoffe eine wesentliche Rolle bei ihrer Bildung spielten.

Über dem Weltmeere und der festen Erdrinde erstreckt sich das Luftmeer. Dasselbe besteht aus einigen wenigen Gasen, unter denen der Stickstoff und der Sauerstoff die Hauptmenge, nämlich 78,1 und 21 Volumprozente, ausmachen. Das übrige wird von den sog. Edelgasen bestritten, unter denen das Argon den Hauptteil ausmacht. Äußerst gering sind die Mengen der übrigen, des Kryptons, Xenons, Neons und Heliums in der Luft. Die Edelgase haben keine nennenswerte Bedeutung im Haushalt der Natur. Man benutzt sie — speziell Neon — zur Füllung elektrischer Glühlampen. Außer den angeführten Gasen sind noch kleine Mengen Kohlensäure und Wasserdampf in der Luft vorhanden.

Der Luftstickstoff hat in der letzten Zeit große Bedeutung gewonnen, da es geglückt ist, ihn in Form von Ammoniak oder Salpetersäure oder Kalkstickstoff zu Stoffen

zu binden, die von großem Wert für Industrie und Landwirtschaft sind. Der Stickstoff an sich, wie er in der Luft vorhanden ist, hat eigentlich keinen Wert, da er überall ohne Mühe zu haben ist und von selbst zuströmt. Um reinen Stickstoff aus der Luft zu erhalten, wird der Sauerstoff aus derselben mittels eines reduzierenden Stoffes, z. B. Phosphor, weggenommen. Die Luftgase können auch durch starke Abkühlung und Verflüssigung voneinander getrennt werden, was in der Industrie benutzt wird.

Der Sauerstoff ist wegen seiner oxydierenden Eigenschaften ebenfalls von höchster Wichtigkeit für chemische Prozesse. Er wird in vielen Industrien gebraucht. Da die Luft nur 21 v. H. Sauerstoff enthält und es in vielen Fällen von Wert ist, ihn in konzentrierter Form zu haben, so wird er jetzt dadurch gewonnen, daß man die Luft abkühlt. Der Sauerstoff verflüssigt sich schon bei einer Temperatur, bei welcher der Stickstoff noch gasförmig ist, und kann daher leicht von diesem zum größten Teil geschieden werden.

Der Wasserdampf und die Kohlensäure der Luft sind von allerhöchster Wichtigkeit für die Erhaltung der Pflanzen und damit auch für das ganze Leben auf Erden. Dasselbe ist auch von dem Sauerstoff zu sagen.

Noch andere Gase sind in kleinen Mengen in der Luft vorhanden. So der Wasserstoff, der sicherlich von jeher in der Luft vorhanden war. In den höchsten Luftschichten ist dieses Gas wohl von überwiegender Bedeutung. Auch Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und durch die Verbrennung von Steinkohle erzeugte schweflige Säure kommen in der Luft vor.

Durch elektrische Entladungen werden in der Luft Ozon, salpetrige und Salpetersäure und Ammoniak gebildet. Obwohl diese Gase nur in ganz geringen Mengen in der Luft enthalten sind, so haben sie doch eine große Bedeutung. Besonders die Stickstoffverbindungen darunter sind von

Wichtigkeit, da sie von den Niederschlägen heruntergebracht werden und so den Pflanzen zugute kommen.

Das Luftmeer hat in seinem anfänglichen Zustand wahrscheinlich eine ganz andere Zusammensetzung gehabt als jetzt. Ohne Zweifel waren die Gase zu der Zeit, als die Erde eine Temperatur von 1200° hatte und noch keine festen Körper gebildet waren, ungefähr dieselben wie die Gase in der Sonnenatmosphäre. Da sind Metalldämpfe, Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff in großen Mengen vorhanden, ebenso Sauerstoff und wahrscheinlich auch Stickstoff und die Edelgase, von denen Helium sicher nachgewiesen ist. Während der Abkühlung wird der Sauerstoff von den Metalldämpfen verbraucht worden sein; war noch etwas von demselben übrig geblieben, so wurde dieser Rest von Wasserstoff gebunden. Man kann sich übrigens eine Vorstellung von der Zusammensetzung der ältesten Atmosphäre machen, wenn man die von den Vulkanen ausgestoßenen Dämpfe betrachtet. In diesen sind außer den genannten noch verschiedene sauere Gase, namentlich Kohlensäure und schweflige Säure, sogar auch noch etwas Salzsäure vorhanden, von der die neuentstandenen Metalloxyde angegriffen und in Chloride und Karbonate umgewandelt wurden, während die schwefligsauren Salze zu Schwefelmetallen reduziert wurden. Jetzt sind die Chloride im Seewasser angesammelt. Die Schwefelmetalle und Karbonate sind als Gesteine ausgeschieden worden. Ein Teil der Kohlensäure mischte sich der Luft bei, von der sie einen wichtigen Bestandteil bildet. Nachdem eine feste Erdrinde sich gebildet hatte, waren Stickstoff und die Edelgase, Wasserstoff und Kohlensäure die Hauptbestandteile der Luft, von Sauerstoff aber wahrscheinlich nur geringe Mengen in derselben. Durch den Lebensprozeß der Pflanzen sind aus der Kohlensäure die kohlenstoffhaltigen Stoffe gebildet worden, aus denen der Pflanzenkörper besteht und die

nachher zu Torf, Braun- und Steinkohle und sonstiger fossiler Kohle wurden. Es ist berechnet worden, daß die in der Erde liegende Kohle ihrer Menge nach so ziemlich der Menge des in der Luft befindlichen Sauerstoffs entspricht. Die in der Luft verbrauchte Kohlensäure ist nach und nach durch die von den Vulkanen ausgedünstete ersetzt worden. Diese Kohlensäure ist zum allergrößten Teil für die Bildung von Kalkstein und anderer Karbonate verbraucht worden; kein volles Prozent davon ist in die wertvolle fossile Kohle durch Vermittlung der Pflanzen umgewandelt worden. Die Lebenstätigkeit der Pflanzen ist so intensiv, daß durch sie, wie man berechnet hat, im Laufe von 37 Jahren die gesamte in der Luft vorhandene Kohlensäure hinweggenommen werden würde. Infolge der Verbrennung und Verwesung der Pflanzen kehrt aber soviel Kohlensäure wieder in die Luft zurück, als zu ihrem Aufbau verbraucht worden ist, abgesehen natürlich von dem kleinen Anteil, der als Torf oder Kohle verbleibt. Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserdampf sind die lebenerhaltenden und regenden Bestandteile der Luft; die Hauptmenge, der Stickstoff, ist mehr stabil, nimmt aber sicherlich auch in einigem Maße mit an dem Kreislauf der Natur teil. Elektrische Entladungen bewirken die Bildung kleiner Mengen von Stickstoffverbindungen, die von den Niederschlägen zur Erde herabgebracht werden und das Wachstum der Pflanzen fördern. Auch manche Gewächse, besonders gewisse Bakterien, vermögen direkt den Stickstoff der Luft aufzunehmen und ihn so in den Kreislauf einzuführen, auf dem alles Leben beruht.

9. Kapitel.

Die Energiequellen.

Im Vorhergehenden haben wir nur die Tatsache betrachtet, daß bei der chemischen Einwirkung zweier oder mehrerer Körper aufeinander neue Körper entstehen, deren Eigenschaften oft weit von denen der ursprünglich auf einander wirkenden Körper abweichen. So entsteht durch die Verbindung des gelbgrünen Gases Chlor mit dem leichten Metalle Natrium das wohlbekannte Kochsalz, das in keinerlei Weise irgendeine Ähnlichkeit mit diesen beiden zeigt. Darauf beruht der unendliche Reichtum an Stoffen mit den abweichendsten Eigenschaften, die die Chemie zu schaffen vermag. Aber es ist nicht der Stoff allein, der sich bei den chemischen Prozessen verändert, sondern auch der Energiegehalt, der dabei in Wärme sich wandelt. Diese Wärmeentwicklung kann oft höchst bedeutend werden, wie denn auch bei dem eben beispielsweise genannten Vorgang, der Vereinigung von 35,5 g Chlor mit 23 g Natrium zu 58,5 g Kochsalz, nicht weniger als 97 690 Grammkalorien erzeugt werden. Eine Grammkalorie ist der hundertste Teil der Wärmemenge, die nötig ist, ein Gramm Wasser von 0° auf 100° zu erhitzen, d. h. vom Gefrierpunkt bis zum Siedepunkt. Die genannte Wärmemenge würde also hinreichen, 977 g oder beinahe ein Liter Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen. Es kommt auch vor, daß die bei einer chemischen Verbindung entstehende Wärmeentwicklung negativ ist. So werden z. B. 5520 Grammkalorien verbraucht, wenn 197 g

Gold sich mit 127 g Jod zu Goldjodid verbinden. Dieser Prozeß vollzieht sich aber nicht von sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur, sondern sie kann nur auf Umwegen verwirklicht und das Goldjodid kann nur über andere Gold- und Jodverbindungen hinweg dargestellt werden, nicht unmittelbar aus Gold und Jod. Obige Regel ist so allgemein zutreffend, daß die thermochemische Schule, die sich besonders mit der Untersuchung der bei chemischen Vorgängen entstehenden Wärmemengen befaßte, die Ansicht verfocht, daß kein chemischer Prozeß sich vollziehen könne, ohne daß Wärme dabei frei würde. Die berühmten Häupter dieser Schule, der Franzose Berthelot und der Däne Julius Thomsen kämpften hartnäckig für dieselbe. Daß sie nicht allgemein richtig ist, geht schon daraus hervor, daß die Wärmeänderung bei der Auflösung der meisten Salze in Wasser negativ ist, d. h. mit anderen Worten, daß bei der Auflösung der Salze in Wasser eine Abkühlung eintritt. So wird z. B. eine Wärmemenge von 1180 Grammkalorien von der Umgebung aufgenommen, wenn 58,5 g Kochsalz in Wasser aufgelöst werden. Diese Erscheinung entspricht in gewissem Maße dem Wärmeverbrauch beim Schmelzen des Eises; hierbei müssen 80 Grammkalorien für die Umwandlung eines jeden Grammes Eis von 0° in ein Gramm Wasser von der gleichen Temperatur zugeführt werden. Auf diesem Umstand beruhen die sogenannten Kältemischungen zur Erzeugung niedriger Temperaturen, wie man sich denn auch eines Gemenges von Eis oder Schnee und Salz im Haushalt bei der Bereitung von Speiseeis bedient. In diesem Falle wird sowohl durch das Schmelzen des Eises wie auch durch die Auflösung des Salzes im Schmelzwasser Wärme verbraucht. Man kann auf diese Weise eine Temperaturerniedrigung bis zu 20° unter 0° erreichen. Eine Mischung von Schnee und Chlorkalzium wirkt noch kräftiger, man kann mit ihrer Hilfe eine Tem-

peratur von 50° unter 0° erreichen. Es muß nun eigentümlich erscheinen, daß die Thermochemiker die Unrichtigkeit ihrer Ansicht, daß bei allen chemischen Prozessen Wärme erzeugt wird, nicht einsehen wollten. Sie sagten ganz einfach: die Auflösung von Salzen in Wasser ist kein chemischer Prozeß. Dieser Streit ist aber schon seit längerer Zeit zu ihren Ungunsten geschlichtet worden. Darin hatten sie wohl recht, daß die meisten bei niederen Temperaturen — und dazu sind wohl alle in der Natur vorkommenden Lufttemperaturen zu rechnen — sich abspielenden chemischen Prozesse von Wärmeentwicklung begleitet sind; aber nach einem von Le Chatelier und van 't Hoff aus der Wärmetheorie abgeleiteten Gesetze tritt eine Änderung in diesem Verhalten mit der Steigerung der Temperatur ein, so daß, je höher die Temperatur ist, desto mehr Prozesse vorkommen, die mit Wärmeverbrauch verbunden sind. Darum werden hohe Temperaturen gebraucht, um Körper von großem Energieinhalt herzustellen, wie z. B. Ozon aus Sauerstoffgas, Kalziumkarbid aus Kalkstein und Kohle, die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs aus dem Sauerstoff und Stickstoff der Luft u. dgl. m.

Diese Wärme- — oder allgemein gesagt — Energieentwicklung bei chemischen Vorgängen ist für die menschliche Kultur mindestens ebenso wichtig wie die dabei eintretende Veränderung der Eigenschaften der Stoffe. Wir brauchen nur daran zu denken, daß das Feuer eigentlich nur durch die ihm eigene Wärme den Menschen dient; das dadurch erzeugte Licht kann auch als eine besondere Form der Energieentwicklung dazu gerechnet werden. Wir brauchen auch nur an unsere Fabriken und Transportmittel zu denken, die in der Hauptsache durch die Energie betrieben werden, welche aus der Verbrennung von Kohle in Öfen und unter Dampfkesseln ersteht.

Schon in frühen Zeiten ist es den Menschen zum Bewußtsein gekommen, daß uns alle Energie von der Sonne gespendet wird und sie ist darum als der Allvater, als der Geber von allem Guten angebetet worden. Auch die Wissenschaft hat erkannt, daß alle Energie auf Erden von der Sonne herkommt, möglicherweise mit der Ausnahme von der durch Ebbe und Flut entwickelten, die aus der Achsendrehung der Erde entsteht. Aber man braucht, wenn man will, diese Ausnahme nicht einmal gelten zu lassen, da die Rotation der Erde ohne Zweifel ihr aus der Umdrehung des Sonnennebels verblieben ist, aus dem sie sich abgezweigt hat und aus dessen Hauptmasse die Sonne selbst entstanden ist. Die Wärme, die wir durch Verbrennung von Holz, Torf oder Steinkohle erhalten, stammt ebenfalls von der Sonne, und diese Brennstoffe können, ebenso wie die Energie in den Nahrungsmitteln, mit denen wir unser Leben erhalten, als aufgespeicherte Sonnenwärme betrachtet werden.

Die jährlich von der Sonne verschwenderisch ausgestrahlte Wärme ist ganz unfaßbar groß. Sie stellt sich auf nicht weniger als ungefähr 1,55 Grammkalorie von jedem Gramm der unvorstellbar großen Sonnenmasse, die 19.10^{32} Gramm beträgt, d. h. in gewöhnlicher Art geschrieben: 19 mit 32 Nullen dahinter. Der jährliche Wärmeverlust der Sonne ist also 3.10^{33} Grammkalorien, wovon auf der Erde Anteil nur ein 2260millionstel, oder mit anderen Worten 133.10^{22} Grammkalorien kommen. Davon nutzen die Pflanzen einen Teil aus. Nach H. Schroeders Schätzung verarbeiten die Pflanzen auf der Erde jährlich 60 Billionen Tonnen Kohlensäure zu organischer Substanz. Einem jeden Gramm Kohlensäure entsprechen 2200 Grammkalorien, danach für die ganze Erdoberfläche 132.10^{18} Grammkalorien oder nur ein Zehntausendstel der gesamten einfallenden Sonnenwärme. Vergleichen wir damit die durch

Verbrennung von fossilen Brennstoffen jährlich erzeugte Wärme. Unter der Annahme von 1500 Millionen t Kohle im Jahre würde diese 12.10^{18} oder nur den elften Teil der von den Gewächsen ausgenutzten Sonnenwärme betragen. Von dieser letzteren fallen nach Schroeder 67 v. H. auf die Wälder, 24 v. H. auf die angebauten Gewächse, 7 auf die Gräser der Steppen, 2 auf Unland, Wüsten, Polarländer usw.

Diese unfaßbare Wärmemenge von 3.10^{33} Grammkalorien hat die Sonne, allem Anschein nach, fast unverändert während der ganzen Zeit ausgestrahlt, da Leben auf der Erde war, wie man aus den in den geologischen Ablagerungen aufbewahrten Resten einstiger Lebewesen schließen kann. Dieser Zeitraum wird auf eine Milliarde Jahre geschätzt. Daraus geht hervor, daß die Sonne Energiequellen besitzen muß von für uns auf Erden unbekannten Dimensionen. Zum allergrößten Teil sind es zweifelsohne chemische Prozesse, die sich auf der Sonne abspielen, Prozesse von der Art der radioaktiven Umwandlungen, die viel größere Wärmemengen entwickeln als die anderen uns bekannten chemischen Vorgänge.

Auf jeden Fall sind die Energiemengen, die dem irdischen Leben zugute kommen, so groß sie uns auch erscheinen mögen, nur verschwindend kleine Bröcklein von der Wärme, die auf uns von der mächtigen Sonne herabstrahlt. Die Gesamtmenge der fossilen Kohle, die in der Erde aufgespeichert liegt, wird als 8000 Billionen Kilogrammen Kohlensäure entsprechend geschätzt, oder 133mal soviel als die jährlich von den Gewächsen verarbeitete Menge und ungefähr 1500mal soviel als der jährliche Kohlenverbrauch. Da wir alle Ursache haben, zu hoffen, daß das Menschengeschlecht noch weit länger existieren wird als 1500 Jahre, so müssen wir uns leider auch sagen, daß es auch bei dem sparsamsten Verbrauch der fossilen Brennstoffe schon nach ein und einem halben Jahrtausend

nichts mehr davon haben wird. Nun liegt aber auch der größte Teil der Kohlen derart in der Erde, daß eine Gewinnung derselben wohl kaum möglich sein wird. Die zugänglichen Kohlenvorräte werden schon lange vor dieser Zeit erschöpft sein. Man berechnet, daß die englischen Kohlen schon vor weniger als 200 Jahren verbraucht sein werden. Von den Kohlenvorräten der Vereinigten Staaten, die doch in dieser Beziehung besser gestellt sind als die anderen zivilisierten Länder, nimmt man an, daß sie den Verbrauch, wenn er nicht weiter gesteigert wird, noch 1500 Jahre würden decken können; ginge aber die Steigerung des Verbrauchs in derselben Weise wie bis jetzt weiter, so würden sie nach 150 Jahren erschöpft sein. In England werden die Kohlen wohl schon in 50 Jahren sehr knapp sein. Daraus ersieht man deutlich, daß die Menschheit sich auf einen anderen Haushalt mit den Kohlen einrichten muß, als den jetzt üblichen. Noch schlechter steht es mit den anderen Brennstoffen. Wir werden in einem späteren Kapitel noch auf die Maßregeln zurückkommen, die zu ergreifen sind, um mit den Naturschätzen so lange als möglich auszukommen.

Eine weitere Energiequelle, die für viele Länder, wie z. B. Schweden, Norwegen, Italien, die Schweiz usw., eine viel größere Bedeutung hat als die Steinkohle, liegt in den Wasserfällen. Um den Wert der elektrischen Kraft mit dem der Dampfkraft vergleichen zu können, wollen wir annehmen, daß eine Pferdekraftstunde einem Verbrauch von $^2/_3$ kg Kohle entspricht. Wir nehmen auch an, daß der Fabrikbetrieb das ganze Jahr hindurch, also 8769 Stunden lang, ununterbrochen fortgeht; dann würde das Pferdekraftjahr 5480 kg oder rund 5,8 t Kohle kosten. Bei der Wasserkraft rechnet man, daß der Fall von 1 Kubikmeter Wasser in der Sekunde von einer Höhe von 1 m die gleiche Arbeit leistet wie eine Pferdekraft. Eine Energiemenge von einer Million

Pferdekraft würde, wie gesagt, 5,800 000 t Steinkohle kosten, ein Resultat, das mit den jetzigen besten Dampfmaschinen erreicht wird. Es fragt sich nur, wieviel Wasserpferdekraft zur Verfügung steht. Diese Frage wird verschiedentlich beantwortet, weil der Zufluß des Wassers mit den Jahreszeiten schwankt. So könnten z. B. die schwedischen Wasserfälle sechs Monate lang 10 Millionen Pferdekräfte liefern, aber nur $6^3/_4$ Millionen, wenn der Betrieb 9 Monate lang fortgeführt wird, und noch weniger, wenn er sich über das ganze Jahr erstreckte. Ein neunmonatlicher Betrieb wird als der praktisch vorteilhafteste betrachtet und man spricht daher von einem „Wasserkraftvorrat von industriellem Mittelwasser". Die Kraft, die man bei weiser Ausnutzung gewinnen kann, übersteigt um etwas die hier berechnete. Hier unten folgt eine Übersicht über die ausnutzbaren Wasserkräfte von industriellem Mittelwert in den wichtigsten Industrieländern von Europa und Amerika nach den Schätzungen von Koehn und Kaplan.

	Pferdekräfte	pro Einwohner		Pferdekräfte	pro Einwohner
Kanada	26 000 000	4	Spanien	5 200 000	0,26
Ver. Staaten	100 000 000	1	Frankreich	5 860 000	0,15
Norwegen	13 000 000	5,2	Österreich-Ungarn	6 130 000	0,12
Schweden	6 750 000	1,17	Rußland	3 000 000	0,02
Finnland	2 600 000	0,8	Deutschland	1 420 000	0,02
Island	2 000 000	22	Balkanländer	10 000 000	0,6
Schweiz	1 500 000	0,4	Großbritannien	960 000	0,02
Italien	5 500 000	0,15			

	Millionen Pferdekräfte
Europa	65
Asien	236
Afrika	160
Nordamerika	160
Südamerika	94
Australien	30
Zusammen	745

Man sieht, wie außerordentlich begünstigt Amerika auch in dieser Beziehung der übrigen Welt gegenüber ist. In Europa nehmen die skandinavischen Länder, Dänemark ausgenommen, die bevorzugteste Stellung ein, wobei Norwegen besonders gut bedacht ist. Darauf folgen die Alpenländer und Italien — die Balkanländer sind noch mehr bevorteilt. Mit großem Abstand kommen die flachen Länder, Deutschland und Großbritannien, die ihre Industrie mit Hilfe der fossilen Kohle aufgebaut haben. Alles zusammen könnte Europa auf etwa 65 Mill. Pferdekräfte rechnen, oder auf 65 Prozent von dem, was die Vereinigten Staaten besitzen.

Ein ungefährer Bestand von 300 Millionen Pferdekräften in der zivilisierten Welt würde einem Jahresverbrauch von 1740 Millionen Tonnen Steinkohlen oder etwas mehr als der jetzigen Förderung fossiler Brennstoffe entsprechen.

Es gibt aber auch in anderen Weltteilen recht bedeutende Wasserkräfte. So soll der 119 m hohe Viktoriafall des Sambesi 35 Millionen oder fünfmal so viel Pferdekräfte liefern können, als der stolze Niagarafall. Auch in Südamerika gibt es noch sehr große, bis jetzt noch unbenutzte Wasserfälle. Die kleine Tabelle Seite 206 gibt die Millionen Pferdekräfte in den einzelnen Weltteilen an. Die, allerdings noch ganz unsichere Schätzung ergibt eine Gesamtsumme von 745 Millionen Pferdekräften.

Man sollte darum glauben, daß es keine Schwierigkeiten haben werde, die Dampfkraft im Maschinenbetriebe durch Wasserkraft zu ersetzen. Das ist aber nicht der Fall. In Schweden überstieg die in der Industrie angewandte Wasserkraft die Dampfkraft im Jahre 1897 um 69 v. H. und im Jahre 1916 um 91 v. H. Die erstere war von 207 000 auf 925 000 Pferdekräfte gestiegen, die letztere von 123 000 auf 481 000 Pferdekräfte. Es hatte also die Verwendung der Wasserkraft etwas stärker zugenommen als die der Dampfkraft, aber das war nur eine Folge der unerhört hohen

Kohlenpreise während der beiden Kriegsjahre 1915 und 16. Zwischen 1897 und 1914 ist die Dampfkraft in etwas höherem Maße gewachsen als die Wasserkraft.

Die Schwierigkeit liegt darin, daß die Wasserfälle meistens in Gebirgs- oder öden Gegenden liegen, in denen der Fabriksbetrieb wegen der Kommunikationsschwierigkeiten unlohnend sein würde. Aber es gibt auch noch manche Fälle von ausgedehnten Stromschnellen, die des Ausbaues wohl wert sind. Nach den Schätzungen von M. Serrander würden z. B. diese in Schweden 3,5 Mill. Pferdekräfte ergeben, von denen mehr als zwei Drittel, 2,44 Mill., auf die nördlichsten Landesteile entfallen. Die besonders in industrieller Hinsicht so wichtigen Landesteile Mittelschwedens (die Gegend um den Mälar- und den Hjelmarsee) und Schonen sind in dieser Beziehung nur gering bedacht; ihre ausbauwürdigen Wasserkräfte entsprechen nur 84 000, resp. 27 000 Pferdekräften. Ähnliches gilt für die meisten außer-europäischen Wasserkräfte. Die oben gegebenen Zahlen sind daher sehr zu reduzieren, wahrscheinlich um mehr als die Hälfte, insofern man den ökonomischen Wert bei der Schätzung zugrunde legt. Wenn aber in Zukunft die bestgelegenen und ertragsreichsten Kohlenlager geleert und die Kohlenpreise noch höher steigen, so werden doch die Wasserkräfte immer mehr mit wirtschaftlichem Erfolg ausgenutzt werden.

Ein Übelstand bei den Wasserkräften ist deren ausschließliches Vorkommen an gewissen von der Natur dazu bestimmten Punkten, während die Dampfkraft überall und besonders auch dort benutzt werden kann, wo Wasserwege und andere Verkehrsmöglichkeiten günstige Bedingungen für die Industrie darbieten. Dieser Übelstand ist in Schweden größer als in Norwegen, wo eine große Anzahl kräftiger Wasserfälle nahe an der Küste liegt. Um an Orten, die nicht in unmittelbarer Nähe der Fälle liegen, die Wasserkräfte

ausnützen zu können, müssen diese in elektrische Energie, die in die Ferne geleitet werden kann, umgewandelt werden. Dadurch wird aber die Kraft erheblich verteuert und die kostbaren Leitungsnetze verursachen auch Kraftverluste. Trotzdem hat sich der Vorteil dieses Krafttransportes als so bedeutend erwiesen, daß, während im Jahre 1897 nur 4 v. H. der schwedischen Wasserkraft in elektrische Kraft umgesetzt worden war, dieser Anteil bis 1906 auf 33 v. H. gestiegen war und 1916 auf nicht weniger als 75 v. H. Der weitaus größte Teil der in diesen letzten 20 Jahren ausgebauten Wasserfälle dient zu elektrischen Kraftwerken. Die elektrische Kraft bietet auch den großen Vorteil vor den Wasserkräften, daß sie in beliebigen Anteilen, bis zu den kleinsten Mengen herab, abgezweigt werden kann, und dieser Vorteil ist es, der die sogenannte Elektrisierung des Landes ermöglicht. So dient die elektrische Kraft nicht bloß der Großindustrie, sondern noch weit mehr den Kleinbetrieben, die bloß wenige Pferdekräfte, manchmal vielleicht nur einen Bruchteil einer Pferdekraft brauchen. Das ist in sozialer Hinsicht von größter Bedeutung, denn einer der größten den Dampfbetrieben anhaftenden Nachteile ist deren bis zum äußersten getriebene Zentralisierung in großen Betrieben.

So wichtig die Wasserkraft nun auch für manche Länder, wie Nord-Amerika, Skandinavien und die Alpenländer geworden ist, so kann man doch nicht hoffen, daß sie die durch die Verbrennung von Kohle erzeugte Dampfkraft ganz zu ersetzen imstande sein wird. Seit einem Jahrhundert wächst der Kohlenverbrauch dermaßen, daß an der Jahrhundertwende schon in einem Zeitraum von zehn Jahren soviel Kohle verbrannt wurde wie in der ganzen vorhergegangenen Zeit, seit man angefangen hat, Kohlen zu gebrauchen. Der jährliche Kohlenverbrauch verdoppelte sich nämlich binnen zehn Jahren. Das kann selbstverständlich nicht immer so weitergehen, aber auf jeden Fall bewirkt

die fortschreitende Zivilisation eine stetig wachsende Verwüstung des Kraftvorrats. Die vorhandenen Wasserkräfte können unmöglich diesen stetig wachsenden Bedarf befriedigen. So scheint es, daß es keinen anderen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten gibt als die direkte Benutzung der Sonnenstrahlung, die, nach den oben gegebenen Andeutungen, der Erde 110 000mal soviel Wärme zuführt als die verbrannte Steinkohle liefert. Wird auch nur ein sehr geringer Bruchteil dieser Wärme in Arbeit übergeführt, so würde das schon genügen, den Energiebedarf der Welt zu decken, wie denkbar groß derselbe auch werden mag. Es ist darum erklärlich, daß versucht wird, dieses große Problem der direkten Umwandlung von Sonnenwärme in mechanische Energie zu lösen.

Schon während der Antike haben Ingenieure, wie Euklid, Archimedes und besonders Hero von Alexandrien in ihren Schriften von der Möglichkeit, die Sonnenwärme als Triebkraft zu benutzen, gesprochen. Der erste Versuch, die Sonnenwärme als Triebkraft zu benutzen, rührt von Mouchot her, der im Jahre 1860 eine dazu konstruierte Maschine in Algier ausstellte. Diese bestand einfach aus einem großen, inwendig versilberten kupfernen Trichter. Wurde die Achse des Trichters zur Sonne eingestellt, so wurden die Strahlen, die auf die innere Trichterwand fielen, alle nach der Achse zu reflektiert und von einem in dieser Achse gelagerten kleinen, außen geschwärzten zylindrischen Dampfkessel aufgefangen, der dadurch erhitzt wurde. Er gab 3,1 kg Dampf von Atmosphärendruck in der Stunde und entwickelte ein Arbeitsvermögen von $^1/_9$ Pferdekraft. Die in den Trichter, der eine Öffnung von 2,2 m Durchmesser hatte, einfallenden Sonnenstrahlen entsprachen der Rechnung nach 3,6 Pferdekräften. Die Maschine hatte also eine effektive Wirkung von nur 3 v. H. Das Resultat war also wenig zufriedenstellend.

Man darf aber nicht vergessen, daß die damaligen Dampfmaschinen überhaupt nur eine Effektivität von ungefähr 6 v. H. hatten, und daß diese Effektivität desto geringer wird, je kleiner die Maschine ist. Die jetzigen Dampfmaschinen geben ein dreifach besseres Resultat.

John Ericsson verbesserte die Maschine dadurch, daß er den teuern reflektierenden Trichter durch ein System schmaler, auf der Rückseite versilberter und gefirnister Glasplatten ersetzte, die in einem eisernen Gestell so angeordnet waren, daß sie eine Zylinderoberfläche von parabolischem Querschnitt bildeten, in deren Brennpunkt das kleine zylindrische Dampfkesselchen lag, das ebenso lang war wie die Platten (Fig. 18). Die reflektierende Fläche wurde senkrecht zu den Sonnenstrahlen eingestellt. Der Versuch mit dieser Maschine wurde in New York angestellt und Ericsson gibt an, daß sie eine Wirkung von $^1/_{10}$ Pferdekraft pro Quadratmeter Spiegelfläche erzielt hätte. Wahrscheinlich ist dieses Resultat entweder irgendwelchen günstigen Zufällen zu verdanken, oder es beruht auf einem Rechenfehler.

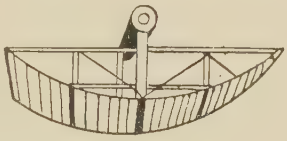

Fig. 18.
J. Ericssons Sonnenmaschine.

Während der letztvergangenen Jahre hat indessen eine Versuchsstation in der Nähe von Kairo — jetzt bei Assuan — mit fünf derartigen Spiegeln von Riesendimensionen, nämlich von 60 m Länge und 4 m Breite, gearbeitet und praktisch ziemlich befriedigende Resultate erzielt. Der Konstrukteur ist ein Amerikaner namens Shuman. Die Dampfkessel liegen horizontal, ebenso die Spiegelachsen. Sie werden mittels einer mechanischen Vorrichtung gedreht, so daß die Spiegel in jedem Augenblick soviel Bestrahlung als möglich erhalten. Diese Anlage wurde 1913 von einem Beauftragten, Ackermann, nachgeprüft. Dieser fand die

Wirkung gleich 114 Pferdekraft für den Hektar Erdfläche, auf dem die Spiegel aufgestellt waren. Diese Fläche ist dreimal so groß als die Öffnungsweite der Spiegel, damit diese sich in den Morgen- und Abendstunden nicht gegenseitig beschatten. Ackermann ist der Ansicht, daß die Wirkung leicht um 50 v. H. gesteigert werden könnte. Nach dieser Annahme und der Angabe der Anlage- und Betriebskosten stellt sich die Pferdekraftstunde am Platze auf 0,083 Goldmark = 8,3 Pf., und bei Umwandlung der Arbeit in elektrische Energie würde diese in dem nahe gelegenen Kairo auf einen Selbstkostenpreis von 0,145 Goldmark = 14,5 Pf. für die Kilowattstunde zu stehen kommen, was man doch als einen ziemlich mäßigen Preis ansehen muß. In Berlin war unmittelbar vor dem Kriege der entsprechende Preis für Beleuchtungszwecke 40 Pf. und für Motorbetrieb 20 Pf.

Gegenwärtig sind die Preise in der ganzen Welt so übertrieben angeschwollen gegenüber denen, die vor dem verwüstenden Kriege gegolten haben, und sie sind so schwankend, daß eine derartige Rentabilitätsberechnung gar nicht möglich ist. Immerhin zeigen die Versuche, daß in fast beständig von der Sonne bestrahlten Gegenden, wie in Ägypten und nicht allzuweit vom Äquator gelegenen Wüstenländern, solche Maschinen ökonomisch vorteilhaft sein dürften.

Es ist ja selbstverständlich, daß Sonnenmaschinen mit horizontalen Achsen nur in den Tropen angewandt werden können. In Kairo, das in 30° nördlicher Breite liegt, gehen wegen des schrägen Einfalls der Sonnenstrahlen gegen die Spiegel etwa 13 v. H. verloren. Dieser Verlust steigt schnell mit der Entfernung vom Äquator. In einer Breite von 40° würde er schon 23 v. H. betragen. Die praktischen Vorteile des horizontalen Baues der Maschinen sind so groß, daß sie den Verlust von 13 v. H. der Sonnenstrahlung, oder, was

dasselbe ist, die Vergrößerung der Spiegelfläche um 13. v. H. mehr als aufwiegen.

Der zwischen dem nördlichen und südlichen dreißigsten Breitengrade liegende Teil der Erdoberfläche ist die Hälfte der ganzen Erdfläche, und ein recht beträchtlicher Teil desselben wird von Wüsten eingenommen, wo die Sonne beinahe ständig scheint. Es fehlt darum nicht an Platz für die Aufstellung von Sonnenmaschinen.

Eine weitere, schon seit langer Zeit benutzte Kraftquelle ist der Wind. Er dient überall zum Betriebe von Windmühlen. In Amerika sind die Windmotoren besonders häufig. Die Flügel der dortigen Mühlen liegen meistens dicht aneinander und bieten so dem Winde eine kreisförmige Fläche. Dieses Modell ist auch in Europa recht verbreitet. Nach amerikanischen Angaben entsprechen 16 m² Flügelfläche einer Pferdekraft. Ein Windmotor nach amerikanischem Modell mit 6,5 m Flügellänge würde etwa 8 Pferdekraft liefern und (1913) 8000 Goldmark kosten. Windmotoren sind natürlich in solchen Gegenden sehr wertvoll, in denen auf einen nicht zu starken und ziemlich gleichmäßigen Wind gerechnet werden kann. Solche Plätze finden sich im flachen Lande und an der Küste. In unseren (baltischen) Gegenden würden sich Winde von genügender Stärke nur während eines dritten Teiles der Zeit finden, so daß die Motoren zweimal so lange stillstehen als arbeiten würden. Dänemark hingegen ist dafür bekannt, daß die barometrischen Minima ihren Weg sehr oft über das Land nehmen, und das Problem der Windmotoren ist dort von großem Interesse geworden, besonders weil das Land weder Kohlen noch nennenswerte Wasserkräfte besitzt. Der bekannte dänische Physiker, der Volkshochschullehrer Paul La Cour, hat viel über diesen Gegenstand gearbeitet. Er hat mechanische Vorrichtungen konstruiert, sog. Kratostaten, um die durch die fast beständigen Wechsel der

Windstärke entstehenden Schwankungen der Umtriebsgeschwindigkeit auszugleichen. Er koppelt die Achsen der Antriebsräder mit Dynamomaschinen, um die Kraft für eintretende Windstille aufzubewahren, indem er elektrische Sammelbatterien ladet oder durch den erhaltenen elektrischen Strom Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, um diese Gase dann zu Heizzwecken zu verwenden. So sinnreich all diese Vorrichtungen auch sind, so reichen sie doch nicht hin, die Windmotoren für die Großindustrie verwendbar zu machen. Die Betriebskosten sind viel zu groß im Vergleich zum Dampfbetrieb, so lange der Preis der Steinkohle noch auf der Höhe gehalten werden kann, wie sie vor dem Kriegsausbruch war. Sollten die Kohlen einst noch teuerer werden oder ganz vom Markte verschwinden, so werden die Windmotoren wohl allgemein in Gebrauch kommen. Besonders das würde für sie sprechen, daß die ihnen günstigen Windverhältnisse gerade in Gegenden herrschen, in denen Sonnenmaschinen nicht anwendbar sind.

Die in den Winden vorhandene Energiemenge ist unglaublich hoch. Svedrup berechnet die von den Winden aus der Sonne aufgenommene Energie auf 2,5 v. H. der gesamten Energie der zur Erde gelangenden Sonnenstrahlen, oder auf 250mal soviel, als von den Gewächsen umgesetzt wird. Hieraus ergibt sich, daß die in den Winden vorhandene Energie in ganz außerordentlichem Maße die in den Wasserfällen wirkende, wie überhaupt jede auf Erden zugängliche Energie, mit Ausnahme der Sonnenstrahlung — die ja die Urheberin der in den Winden und Wasserfällen vorhandenen Kräfte ist — übertrifft. Die Sonnenstrahlen bewirken die Verdunstung des Wassers von den Wasserflächen, den Pflanzenblättern und dem feuchten Boden. Die entstehenden Dämpfe werden von den Luftströmungen gehoben und in die höheren Lufträume geführt, wo sie sich zu Wolken verdichten und schließlich als Regen niedersinken. Wäre man imstande, die

im Regen vorhandene Energiemenge zu benutzen, so würde viel (etwa 700mal) mehr Arbeit geleistet werden können als mit Hilfe der Wasserfälle. Aber im Regen wie in den Winden ist die Energie zu sehr verteilt, als daß man sie zu größeren Arbeitsleistungen ohne außerordentlich umfangreiche Anlagen sammeln könnte. Das ist auch in gewissem Maße bei den Sonnenstrahlen der Fall. Dagegen ist die in den Steinkohlen und noch mehr die in den Wasserfällen angehäufte Energie konzentriert, und das ist die Ursache ihrer großen ökonomischen Bedeutung.

Wie bereits gesagt, beeinträchtigt die Ungleichmäßigkeit der Wasserfälle ihren Wert. Davon werden besonders die Flüsse der Gebirgsgegenden betroffen, deren Wässer während des Winters, wo die flüssigen Niederschläge ausbleiben, stark abnehmen, dann bei der Schneeschmelze in der Frühlingsflut gewaltig anschwellen und häufig bis weit in den Sommer hinein hoch bleiben. Die Wassermengen können bis zu dem Verhältnis von 1 zu 50 oder mehr in den verschiedenen Jahreszeiten wechseln. Die gewöhnlich am unteren Lauf der Flüsse liegenden Seen wirken ausgleichend auf die Wasserverhältnisse und es hat sich als nützlich erwiesen, durch Eindämmungen künstliche Seen zur Aufspeicherung der Energie zu schaffen. Zum Ausgleich der Schwankungen werden auch mit Dampf betriebene Reservewerke angelegt, die in Zeiten des schwachen oder fehlenden Wasserzulaufs die Arbeit im Gange halten. Das verteuert natürlich den Betrieb. Andrerseits kann aber auch während des Wasserüberflusses sehr vorteilhaft Kraft gewonnen werden, und das kommt gewissen chemischen Betrieben zunutze, die viel Kraft gebrauchen und saisonweise arbeiten können. Es werden auch Akkumulatoren in den Wasserkraftwerken aufgestellt, um die Störungen durch den unregelmäßigen Wasserzulauf während der verschiedenen Tagesstunden auszugleichen.

Bei der Sonnenmaschine wechselt der Energiezufluß von 0 während der Nacht bis zum höchsten Werte in den Mittagsstunden. Diese Kraft, die man während 6 bis 8 Stunden am Tage gleichmäßig erhalten kann, ist für den Fabrikbetrieb mit Achtstundenzeit ganz ausgezeichnet geeignet. Dagegen ist sie für Beleuchtungszwecke nicht direkt verwendbar, die sich ja gerade in den dunklen Tageszeiten geltend machen, und es müßte daher durch Akkumulatoren nachgeholfen werden. In den Tropengebieten sind die Unterschiede in der Sonnenstrahlung während der verschiedenen Jahreszeiten verhältnismäßig sehr gering und in den Wüsten ist die Bewölkung fast immer gleich Null, und gerade da würden die Sonnenmaschinen von epochemachender Bedeutung sein. Man kann sich denken, wie mit Hilfe der Sonnenmaschinen große Landstrecken würden künstlich bewässert werden können, die dadurch aus Wüsteneien zu den fruchtbarsten Ländern umgeschaffen werden würden. Aber auch Eis würde man dort mit den Sonnenmaschinen machen können und so die Existenzbedingungen erleichtern.

Am launischsten sind inbezug auf die Gleichmäßigkeit der Krafterzeugung die Windmotoren. Die Windstärke ist äußerst unbeständig und unberechenbar. Der Wind kann auf lange Zeit vollkommen ausbleiben. Die Natur hat keinerlei Sammelbecken für die Windesenergie geschaffen, wie es die Seen, Sümpfe und Grundwässer für die Wässer der Flüsse sind. Das große Problem, billige und wirksame Akkumulatoren zu schaffen, ist in der Tat das Wichtigste in dieser Beziehung. Die Energie erfüllt die Natur in unfaßbarem Überfluß, so in den Sonnenstrahlen wie in den Luftströmungen. Die große Aufgabe ist, diese Energie zu sammeln und in den Zeiten des Überflusses für die Zeiten des Mangels aufzusparen. Sicherlich wird der Erfindungsgeist hier noch große Triumphe feiern, die epochemachend für der Menschheit zukünftige Wohlfahrt sein werden.

10. Kapitel.

Elektrizität und Chemie.

Während des 18. Jahrhunderts war das allgemeine Interesse ganz besonders auf die großen Elektrisiermaschinen gerichtet, in denen Elektrizität durch Reibung von Glas gegen dafür eigens präparierte polsterartige Reibzeuge hervorgebracht wurde. Namentlich waren es die Wirkungen der Entladung auf den menschlichen Körper, mit denen man sich beschäftigte. Man untersuchte auch die Wirkung der Entladungen auf die verschiedensten Stoffe und erzielte dabei manche interessante Resultate. So fand Beccaria, daß Metalloxyde durch diese Entladungen zu Metall reduziert, also z. B. Zink oder Quecksilber aus ihren Oxyden frei gemacht wurden. van Marum fand, daß auch der umgekehrte Vorgang, also die Oxydation eines Metalles, wie z. B. des Bleies, erzielt werden konnte, wenn der Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen wurde. Er wiederholte auch des großen Priestley Versuch über die Wirkung der Elektrizität auf Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol, wobei Wasserstoff entsteht, in großem Maßstabe. Auch der Kampfer und das Ammoniak gaben hierbei Wasserstoff, letzteres daneben noch Stickstoff. Deimann und Paets van Troostwyk zersetzten 1789 das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Das interessanteste Ergebnis hat der Deutsche, Ritter, im Jahre 1801 erzielt. Er leitete den Strom von der Elektrisiermaschine mittels zweier Silberdrähte als Pole durch eine Silbersalzlösung und fand, daß Silber von dem

positiven Pol zum negativen, also in der Stromrichtung, übergeführt wurde. Inzwischen hatte — ein Jahr vorher — der berühmte Forscher Volta eine epochemachende Erfindung gemacht: die Voltasche Säule konstruiert. Mittels derselben konnte man viel größere Elektrizitätsmengen erzeugen als mit der alten Elektrisiermaschine, die nur kleine Elektrizitätsmengen, aber von weit höherer Spannung gab als die Voltasche Säule, von der man aber auch nicht so lange Funken erhält wie von der Maschine. In ihrer chemischen Wirkung zeigte die Maschine sich der Säule unterlegen. Diese wurde zu einem hochgeschätzten Instrument in den chemischen und physikalischen Laboratorien. Schon im Jahre 1800 zerlegten zwei Engländer, Nicholson und Carlisle, das Wasser in seine Bestandteile mit Hilfe der Voltaschen Säule. Im Jahre darauf begann Davy seine hochwichtigen Versuche mit der Säule, die 1807 zu der Entdeckung der Metalle Kalium und Natrium und 1808 zur Darstellung des Kalziums, Bariums, Strontiums, Magnesiums und des Bors führten. 1802 begann Schwedens berühmter Chemiker Berzelius, unterstützt von Baron Hisinger, ähnliche Versuche, die ihm zur Begründung einer elektro-chemischen Theorie den Anlaß gaben, die lange Zeit hindurch in der Wissenschaft herrschend war. Im Jahre 1801 stellte Volta die sog. elektrische Spannungsreihe der Metalle auf, und zwar in folgender Ordnung: Zink, Blei, Zinn, Eisen, Kupfer, Silber. Werden zwei von diesen Metallen miteinander in Berührung gebracht, so nimmt das in dieser Reihe voranstehende eine positive, das in der Reihe später folgende eine negative elektrische Ladung an. Ritter zeigte 1801, daß die Metalle einander in derselben Reihenfolge aus ihren Lösungen ausfällen. So schlägt Zink das Blei aus einer Bleisalzlösung nieder, Blei wiederum das Zinn usw. Das Zink kann alle nachfolgenden fünf Metalle aus den Lösungen ihrer Salze fällen, Blei jedoch

nur die vier ihm nachstehenden. Ritter wies auf die Wahrscheinlichkeit hin, daß dieses seit langem bekannte Verhalten der Metalle gegeneinander in nahem Zusammenhange mit den elektrischen Erscheinungen stehe, und man betrachtete infolgedessen das Zink auch im chemischen Sinne als positiv dem Blei gegenüber und bezeichnete das Zink als das positivste, das Silber hingegen als das negativste unter den genannten Metallen.

Berzelius brachte diese Anschauung in ein System, das auch die nichtmetallischen Grundstoffe einschloß. Da der Sauerstoff aus allen seinen Verbindungen am positiven Pole abgeschieden wird, so stellte er ihn als den negativsten Körper an das eine Ende seiner Reihe hin, während das Kalium als der positivste den Platz an dem entgegengesetzten Ende erhielt. Wegen der großen chemischen Ähnlichkeit des Schwefels und des Selens mit dem Sauerstoff wies er diesen Stoffen den zweiten und dritten Platz hinter dem Sauerstoff an. Diese von Berzelius aufgestellte Reihe enthält aber doch viel Willkürliches und die auf dieser Grundlage aufgebaute elektrochemische Theorie war recht künstlich und wurde verlassen, nachdem sie über dreißig Jahre die chemische Lehre beherrscht hatte.

Eine besonders wichtige Stütze hat Faraday für die elektrochemische Theorie beigebracht, als er 1834 zeigte, daß bei der elektrochemischen Zersetzung — der Elektrolyse — dieselbe Elektrizitätsmenge aus den verschiedenen Verbindungen die sogenannten chemisch äquivalenten Mengen der in derselben enthaltenen Körper in Freiheit setzen. Unter äquivalenten Mengen versteht der Chemiker diejenigen Mengen der Stoffe, in denen sie einander in den chemischen Verbindungen vertreten können. Aus diesem Verhalten läßt sich schließen, daß äquivalente Stoffmengen von gleichen Elektrizitätsmengen begleitet werden.

Die Erklärung für dieses Verhalten ist erst im Jahre 1887 durch die elektrolytische Dissoziationstheorie geschaffen worden. Danach sind die in Lösung befindlichen, stromleitenden Körper teilweise in einen positiv und einen negativ geladenen Bestandteil zerfallen. Diese Teile werden „Ionen" genannt. Geht ein elektrischer Strom durch eine Salzlösung, so geschieht dessen Fortleitung so, daß die negativ geladenen Ionen nach dem positiven und die positiv geladenen nach dem negativen Pole wandern. Elektrolytisch leitende, d. h. in positive und negative Teile zerfallende Körper, sind diejenigen Körper, die von den Chemikern „Salze" genannt werden. Dabei werden auch die Säuren ebenso wie die Basen zu den Salzen gerechnet und eine Säure wird als ein Salz definiert, dessen positiver Bestandteil Wasserstoff ist; eine Base aber ist ein Salz, dessen negativer Bestandteil die Verbindung OH ist, die aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht und „Hydroxyl" genannt wird. Das Wasser, das in elektrochemischer Beziehung aus einem positiv geladenen Wasserstoffion und einem negativ geladenen Hydroxylion besteht, ist sowohl Säure wie Base. Man nennt solche Körper „amphotere" Elektrolyte. Zu dieser Art von Körpern gehören die in der Natur so wichtigen Eiweißstoffe. Die elektrolytische Dissoziationstheorie bildet den Grundstein der modernen Elektrochemie.

Die großen Schwierigkeiten, die diese Theorie zu überwinden hatte, lassen sich an einem Beispiel am besten erläutern. Nehmen wir an, wir lösen ein Gramm Kochsalz, NaCl, in 100 g Wasser. Nach der Theorie ist nun ein großer Teil — etwa 81 v. H. davon — in seine einzelnen Bestandteile: positiv geladenes Natrium, Na, und negativ geladenes Chlor, Cl, zerfallen. Nun kennt jeder Chemiker seit Davys Zeit das Natrium als ein sehr weiches Metall, das auf Wasser schwimmt und sich rasch darin unter Zer-

setzung desselben löst. Er weiß, daß aus dem Wasser, H_2O, hierbei Wasserstoffatome, H, abspalten, die sich zu je zwei zu Wasserstoffgas, H_2, verbinden und in die Luft entweichen, und daß das Natrium sich mit dem frei gewordenen Hydroxyl, OH, zu Natriumhydrat, NaOH, verbindet. Das Chlor kennt er als grüngelbes, unangenehm riechendes Gas, das dem Wasser seinen eigentümlichen, widrigen und zum Husten reizenden Geruch und einen entsprechenden Geschmack mitteilt, wenn es darin gelöst wird. Wie kann man nun behaupten, daß eine einprozentige Lösung von Kochsalz diese beiden wohlbekannten Körper in bloßer Mischung enthält? — Darauf ist nun zu erwidern, daß das Chlor im Kochsalz kein gewöhnliches Chlor, sondern mit negativer Elektrizität geladenes Chlor ist, und ebenso das betreffende Natrium nicht gewöhnliches, sondern mit positiver Elektrizität geladenes Natrium ist. Auf diesen Einwand erwiderten die Gegner, daß sie sich nicht vorstellen könnten, daß diese Ladungen eine so große Veränderung in den Eigenschaften des Chlors und des Natriums sollten hervorrufen können. Die vertiefte Erforschung der Atome, die infolge der radioaktiven Entdeckungen eingesetzt hat, zeigt indessen, daß die chemischen Eigenschaften eines Atoms gänzlich von dessen elektrischer Ladung abhängen, und nach unseren jetzigen Erfahrungen erscheint es selbstverständlich, daß das Ion Chlor etwas ganz anderes ist als das neutrale Chlor, gerade weil das erstere eine elektrische Ladung trägt, die dem letztern abgeht. Die moderne Elektrizitätslehre sagt uns, daß die Elektrizität aus Einheitsladungen, den Atomen vergleichbar, besteht. Das kleinste Teilchen der negativen Elektrizität ist das „Elektron“. Danach besteht das Ion Natrium aus einem Atom Natrium, von dem ein Elektron abgespalten ist: das Ion Chlor aus einem Atom Chlor, das mit einem Elektron verbunden ist.

Der große Erfolg, den die Ionentheorie in kurzer Zeit errang, beruht darauf, daß sie die in der analytischen Chemie angewandten Reaktionen, das Abc des Chemikers, in einfacher Weise zu erklären vermag. Betrachten wir z. B. eine der charakteristischen Reaktionen, die Nachweisung des Silbers oder des Chlors. Wird die Lösung eines Chlorids, z. B. von Natriumchlorid, d. h. also eines Salzes, dessen eines Ion das Chlorion ist, zu der Lösung eines Silbersalzes, z. B. von Silbernitrat, hinzugefügt, so entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, der seinem Aussehen nach an die flockige Gerinnung der Milch erinnert. Man sagte früher, diese Reaktion wäre charakteristisch für das Silber sowohl wie für das Chlor. Daß das nicht richtig sein kann, geht daraus hervor, daß eine Lösung des Salzes Kaliumchlorat, das nach der Formel $KClO_3$ zusammengesetzt ist, keine käsige Fällung mit der Silbernitratlösung gibt, obwohl das Chlor, wie die Formel zeigt, ein wesentlicher Bestandteil desselben ist. Die Ionen des Kaliumchlorats sind das Kalium-Ion K, und das Chlorat-Ion ClO_3. Im allgemeinen sind die Ionen eines Salzes dessen metallischer Bestandteil, der positiv geladene, und der negativ geladene Rest. Die oben angeführte Reaktion ist für das Chlorion, aber nicht für das Chlor charakteristisch. Es gibt eine sehr große Anzahl sog. organischer Verbindungen, die keine Chlorionen-Reaktion zeigen, obwohl sie Chlor enthalten. Das ist ganz in Ordnung, obwohl man es früher nicht begreifen konnte. Ein zweites Beispiel, ein positiv geladenes Ion, mag noch angeführt werden, das Ferri-Ion, das in den Lösungen der Eisenoxydsalze enthalten ist. Dieses gibt mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) eine charakteristische, kräftig blaue Fällung, das Berlinerblau. Diese Reaktion ist jedoch durchaus nicht allen eisenhaltigen Verbindungen eigentümlich. Das Ferrocyankalium enthält selbst Eisen, wie schon der Name andeutet (ferrum

ist das lateinische Wort für Eisen), und es ist ja von selbst klar, daß eine Lösung davon, mit einem andern Teil derselben Lösung gemischt, kein Berlinerblau geben kann. Es existieren außerdem noch viele eisenhaltige Verbindungen, wie die Eisenoxydulsalze, die Nitroprussid- und Ferricyanverbindungen und eine unzählige Menge organischer eisenhaltiger Körper, die die Berlinerblaureaktion mit gelbem Blutlaugensalz nicht geben. Eisenoxydulsalze geben damit eine weiße Fällung, die sich an der Luft oder in sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten schnell oxydiert und dabei eine blaue Farbe annimmt.

Tatsächlich sind diese Reaktionen Kennzeichen für bestimmte Ionen. Da aber die Salze in ihren Lösungen in Ionen zerfallen sind, so ist es ja ganz natürlich, daß alle, die dasselbe Ion geben, auch dieselbe Reaktion zeigen, nämlich gerade diejenige Reaktion, die dem gemeinsamen Ion eigentümlich ist. Fehlt dieses, so bleibt auch die betreffende Reaktion aus. Diese so einfache Erklärung brachte Ordnung und wissenschaftlichen Inhalt in die analytische Chemie. Ein lange gefühltes Bedürfnis wurde durch die Dissoziationstheorie befriedigt, und das verschaffte ihr bald die allgemeine Anerkennung.

Die Dissoziationstheorie gab aber außerdem noch Antwort auf viele Fragen in der Physik und Chemie, so auf die weitumfassenden über die sogenannten additiven Eigenschaften, d. h. daß eine in einer gegebenen Maßeinheit gemessene Eigenschaft, wie spezifisches Gewicht, elektrische Leitfähigkeit, optisches Brechungsvermögen usw. einer Salzlösung als die Summe dreier Komponenten dargestellt werden kann, von denen die eine für das Lösungsmittel charakteristisch ist, die zweite den positiv geladenen und die dritte den negativ geladenen Ionen zukommt. Man fand weiterhin eine Erklärung für die große Regelmäßigkeit, in der Wärmeentwicklung, die bei dem Vermischen von zwei

Lösungen, von denen die eine eine Base, die andere eine Säure enthält, und überhaupt von zwei Salzlösungen stattfindet, wie auch ferner für Regelmäßigkeiten in den Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösungen.

Man kann sich leicht durch einen Versuch die Wanderung der Ionen veranschaulichen. Man bereitet bei gelinder Wärme eine Lösung von einigen Prozenten Kochsalz und 4 Prozenten Gelatine in Wasser und versetzt sie mit einigen Tropfen Lackmustinktur (Lackmus ist ein in gewissen Meeresalgen vorkommender Farbstoff, der im neutralen Zustand weinrot ist, durch eine Base blau und eine Säure blaß lachsfarben wird). Mit dieser Lösung füllt man ein Glasrohr a, b von der in Fig. 19 angegebenen Gestalt bis hoch in die beiden becherförmigen Mündungen c und d an und läßt das Rohr ruhig stehen, bis der Inhalt fest geworden ist, was bei gewöhnlicher Temperatur bald erfolgt. Darauf gießt man in c eine schwache Lösung von Natronhydrat NaOH, die also OH-Ionen enthält und daher basisch ist, ein und in d verdünnte Salzsäure, die H-Ionen enthält und darum eine Säure ist. In c taucht man den negativen, in d den positiven Pol einer galvanischen Batterie. Die positiven Ionen werden von dem elektrischen Strome in der Richtung vom positiven nach dem negativen Pol getrieben. Es dringen also die positiven H-Ionen in die enge Röhre a b bei b hinein, und da die Anwesenheit von H-Ionen dasselbe bedeutet wie die Anwesenheit einer Säure, so färbt sich der Lackmusfarbstoff bei b lachsrot, und die Grenze zwischen dieser Farbe und dem ursprünglichen Weinrot verschiebt sich immer weiter von b nach a hin, je länger der Versuch währt Auf gleiche Weise wandern die negativ

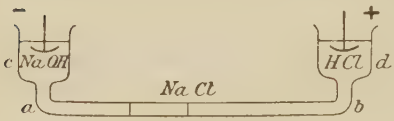

Fig. 19. Versuchswanderung zur Veranschaulichung der Ionenwanderung.

geladenen Ionen OH von dem Becher c dem Strom entgegen nach a herab und dringen während des Verlaufs des Versuches immer weiter gegen b vor. Ihr Fortschreiten ist an der alkalischen Reaktion erkennbar, die den Farbstoff bläut. Man beobachtet hierbei auch, daß die Ionen H weit schneller (etwa 1,81mal) von b fortschreiten, als die Ionen OH von a. Dieses Verhältnis läßt sich leicht feststellen, wenn die lachsfarbenen und blauen Strecken in der Gelatinesäule a b gemessen werden.

Die Untersuchung der relativen Geschwindigkeit der Ionenwanderung war von höchster Bedeutung für die Elektrochemie, und es war Hittorf, der als der große Förderer auf diesem Gebiete genannt zu werden verdient. Seine umfassenden Arbeiten hat er zwischen 1850 und 1859 ausgeführt. Die Verschiebung der Ionen wurde durch die chemische Analyse der im Anodenraum (das ist die Umgebung des positiven Poles, der Anode) sowie der anderseits im Kathodenraume (am negativen Pole) sich befindlichen elektrolysierten Salzlösung bestimmt. Die Zusammensetzung der Lösung vor der Einwirkung des elektrischen Stromes, das heißt mit anderen Worten: vor der Elektrolyse, war bekannt, ebenso die Zeit dieser Einwirkung. So konnte Hittorf bestimmen, welche Körper und wieviel von einem jeden in jeder Sekunde in den Anodenraum eingewandert waren. Er bestimmte auch in derselben Weise die Veränderung an der Kathode. Diese beiden Analysen kontrollierten einander, da ja die totale Zusammensetzung der Flüssigkeit vor und nach der Elektrolyse sich gleichgeblieben sein mußte. Natürlich mußte hierbei auch auf etwaige Gase Rücksicht genommen werden, die bei der Elektrolyse entwichen sein konnten, und das war leicht durch die Einschaltung eines Voltameters in die elektrische Leitungsbahn zu erreichen. Denn aus dem von diesem Instrumente angezeigten Stromverbrauch während der Elek-

trolyse läßt sich nach dem Faradayschen Gesetze die Menge der an den Polen abgegebenen Gase — gewöhnlich Sauerstoff an der Anode und Wasserstoff an der Kathode — berechnen. So sind die nachstehenden Werte für die „Beweglichkeit" der häufigsten Ionen bei 18° C bestimmt worden. Neben Hittorf hat sich auch Kohlrausch große Verdienste um diese Bestimmungen erworben.

H 315, K 64,6, Na 43,5, Li 33,4, NH_4 64, Ag 54,3, $^1/_2$ Ba 55, $^1/_2$ Ca 51, $^1/_2$ Mg 45, $^1/_2$ Zn 46, $^1/_2$ Cu 46, $^1/_2$ Pb 61, OH 174, Cl 65,5, F 46,6, NO_3 61,7, ClO_3 55, $C_2H_3O_2$ 35, $^1/_2 SO_4$ 68, $^1/_2 C_2O_4$ 63.

Aus diesen Zahlen läßt sich die Leitfähigkeit der Salze berechnen. Sie stellen eigentlich das sogenannte „äquivalente Leitungsvermögen" der angeführten Ionen bei 18° C dar. Unter äquivalentem Leitungsvermögen einer Lösung versteht man ihr spezifisches Leitungsvermögen, dividiert durch ihre in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter angegebene Konzentration. Man erhält also das spezifische Leitungsvermögen durch die Multiplikation des äquivalenten Leitungsvermögens mit der in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter angegebenen Konzentration. Diese Berechnungen sind aber nur auf äußerst verdünnte Lösungen anwendbar. Bei mäßig verdünnten muß man mit einem Faktor multiplizieren, der immer kleiner ist als 1 und der den Dissoziationsgrad angibt. Er ist hier unten mit 1 bezeichnet.

Durch ein Beispiel wird dies alles besser erklärt als durch lange Beschreibungen. Wir wollen das spezifische Leitungsvermögen bei 18° C einer 1proz. Kochsalzlösung oder, besser ausgedrückt, einer Kochsalzlösung, die 1 g Kochsalz in 100 cc enthält, bestimmen. Das Äquivalentgewicht des Kochsalzes ist: NaCl = 23 + 35,5 = 58,5. Die Konzentration, hier gerechnet in Grammolekeln pro Kubik-

zentimeter, unserer Lösung ist also $^1/_{58,5} \cdot {}^1/_{100} = 0{,}000\,171$ und ihr spezifisches Leitungsvermögen daher $K = 0{,}000\,171$ (43,5 + 65,5) 1 und, da 1 hier = 0,81 ist, $K = 0{,}0151$.

Für den Dissoziationsgrad gelten gewisse Regelmäßigkeiten. Die nachstehende Tabelle zeigt dessen Wert für die drei Salze Chlorkalium KCl, Kaliumsulfat K_2SO_4 und Magnesiumsulfat $MgSO_4$ in Lösungen von der Normalität n. Eine normale Lösung von Chlorkalium enthält 74,6 g Chlorkalium in einem Liter Lösung; K = 39,1. Cl = 35,5, danach KCl = 74,6. Der entsprechende Wert für $^1/_2 K_2SO_4$ ist 87,1 g im Liter, da 2 K = 78,2, S = 32 und 4 O = 64 ist, also $K_2SO_4 = 174{,}2$ und das Äquivalentgewicht von $^1/_2 K_2SO_4$ daher 87,1. Für $^1/_2 MgSO_4$ ist dieser Wert 60,2. Eine Lösung von der Normalität n enthält n mal soviel von dem betreffenden Salze in 1 l:

n	KCl	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 MgSO_4$
0,01	94,1	87,0	67,8
0,1	86,0	71,0	44,3
0,5	78,7	58,3	31,3
1	75,6	53,2	25,6
2	71,2	—	18,9

Ungefähr dieselben Werte wie für KCl gelten auch für andere Salze, die aus zwei einwertigen Ionen zusammengesetzt sind, so für Chlornatrium NaCl, Kaliumnitrat KNO_3, Kaliumazetat usw. Sie gelten auch sehr nahe für aus zwei einwertigen Ionen bestehende Säuren, wie Salzsäure HCl, Bromwasserstoffsäure HBr, usw. wie auch für Kaliumhydrat KOH, Natriumhydrat NaOH usw. Für die eben genannten Salze ist noch zu bemerken, daß sie im allgemeinen die Elektrizität etwas schlechter leiten, als die Tabelle angibt. So ist die Zahl für 0,1 n Chlornatrium 84,4 und für 1 n Chlornatrium 68,3. Wahrscheinlich beruht das darauf, daß die Lösungen dieser Salze etwas zähflüssiger sind als die Chlorkaliumlösungen, und diese Abweichung mit stei-

gender Konzentration zunimmt. Dem Kaliumsulfat sehr annähernd sind andere in zwei einwertige und ein zweiwertiges Ion dissoziierte Salze wie das Natriumsulfat Na_2SO_4, das Chlorkalzium $CaCl_2$. Ebenso verhalten sich Salze mit zwei zweiwertigen Ionen, wie Kupfersulfat $CuSO_4$ und Zinksulfat $ZnSO_4$ in Hinsicht auf die Dissoziation sehr nahe so wie das Magnesiumsulfat.

Alle diese Zahlen gelten für die Temperatur von 18° C. Die Beweglichkeit der Ionen steigt stark mit der Temperatur, das des Wasserstoff-Ions um 1,5 v. H., des Hydroxyl-Ions um 1,8 v. H., die anderer einwertiger Ionen um 2,3 bis 2,5 v. H. für jeden Grad, den Wert bei 18° C als Einheit gesetzt. Der Dissoziationsgrad sinkt, jedoch unbedeutend, mit steigender Temperatur. Mit Hilfe der angeführten Zahlen läßt sich die Leitfähigkeit der Salze bei gewöhnlichen Temperaturen sehr annähernd berechnen. Das ist von bedeutendem praktischen Wert. Am einfachsten ist es, die Leitfähigkeit für 18° C zu berechnen und dann ungefähr 2,2 v. H. für jeden Wärmegrad über 18° C hinzuzufügen. Bei Temperaturen unter 18° C zieht man statt dessen 2,2 v. H. für jeden unter 18 liegenden Grad ab. Für Schwefelsäurelösungen ist die Korrektion für jeden Grad ungefähr 1,3 v. H. und für einwertige Säuren, wie Salzsäure oder Salpetersäure ungefähr 1,5 v. H.; für Kaliumhydrat 1,9 v. H.

In theoretischer Hinsicht verhalten sich die schwachen Elektrolyte, nämlich schwache Säuren, wie z. B. Essigsäure, und schwache Basen, wie Ammoniak, viel regelmäßiger. Für diese gilt nämlich das von den Forschern Guldberg und Waage aufgestellte Gesetz der Massenwirkung. (Siehe auch S. 243.) Ostwald wies zuerst darauf hin und gab damit einen kräftigen Anstoß zur Entwicklung der Dissoziationstheorie. Bei keiner allzu großen Verdünnung nimmt das Leitungsvermögen der Lösungen dieser schwachen Basen

und Säuren ziemlich genau der Quadratwurzel der Konzentration proportional zu, so daß das spezifische Leitungsvermögen einer Essigsäurelösung auf die Hälfte sinkt, wenn ihr Volumen durch Verdünnung vervierfacht wird. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Temperatur unverändert bleibt, da die Leitfähigkeit dieser Säuren und Basen ungefähr so wie die der anderen Säuren und Basen mit der Temperatur steigt.

Die Erklärung, warum die starken Elektrolyte dem Guldberg-Waageschen Gesetze nicht folgen, hat die größten Schwierigkeiten bereitet. Eine nähere Untersuchung hat gleichwohl gezeigt, daß dies bei außerordentlich großer Verdünnung, bei Konzentrationen unter $^1/_{5000}$ normal, doch der Fall sei. Für praktische Berechnungen hat diese Regelmäßigkeit keine nennenswerte Bedeutung, theoretisch ist sie jedoch von höchstem Interesse. Die Abweichung bei höheren Konzentrationen scheint darauf zu beruhen, daß die Dissoziation durch die gegenseitige Einwirkung der Salz-Ionen erhöht wird.

Diese Ansicht ist von dem deutschen Chemiker Walden mit großem Erfolg verfochten worden. Er hat die wichtigsten Beweise dafür in dem Verhalten von mit anderen Flüssigkeiten als mit Wasser hergestellten Lösungen gefunden.

Die große Regelmäßigkeit im Gange der Leitfähigkeit der Salzlösungen hat zu der Anwendung der Leitfähigkeitsbestimmung als Mittel zur Bestimmung des Salzgehaltes geführt, wozu sie sich durch ihre leichte Ausführbarkeit und große Genauigkeit ganz besonders eignet. Besonders dienlich ist sie zur Ermittelung des Salzgehaltes im Seewasser. Aber auch für Fluß- und Trinkwässer und für die in der Industrie vorkommenden Salzlösungen, für Melasse, Abfalllaugen usw. wird diese Methode vielfach angewandt. Man hat sich ihrer auch bedient, um die Löslichkeit schwer lös-

licher Salze, wie gewisser Kalksalze, Chlorsilber, Bariumsulfat usw., zu bestimmen. Auch für die Ermittelung des Salzgehaltes physiologischer, aus der Tier- oder Pflanzenkörper stammenden Flüssigkeiten, hat sie sich als sehr wertvoll erwiesen.

Volta hat sein erstes galvanisches Element aus in Schwefelsäure eingetauchten Zink- und Kupferplatten gebaut. In den modernen Elementen werden statt der Kupferplatten, die stark angegriffen werden, gern Kohlenplatten genommen. Es hat sich jedoch bald gezeigt, daß diese Elemente sehr schnell ihre Kraft verlieren, was dadurch veranlaßt wird, daß der durch das Element gehende elektrische Strom die Kohlenplatte mit Wasserstoff belädt (sog. Polarisation). Durch den Zusatz eines Oxydationsmittels zur Schwefelsäure kann man dieses Übel mehr oder minder beseitigen. So wird z. B. in Grenets, besonders für den Schulgebrauch viel verwendetem Element Kaliumbichromat oder Chromsäure zugesetzt. In Bunsens Element wird Salpetersäure verwendet, die in eine poröse Tonzelle gegeben wird, in der die Kohle steht. In dem für Klingelanlagen und Telephone allgemein benutzten Leclanché element besteht das Oxydationsmittel aus um die Kohle gepackten Braunstein. In diesem Element, das eine elektromotorische Kraft von 1,6 Volt hat, ist anstatt der Schwefelsäure eine Lösung von Salmiak in Wasser, die ebenso wie die Schwefelsäure das Zinkoxyd zu lösen vermag, das von dem elekrischen Strome auf dem Zink erzeugt wird. Auch bei diesem Element sinkt die Kraft bedeutend während des Gebrauchs, aber es erholt sich allmählich wieder. Darum eignet es sich nicht für einen ununterbrochenen Gebrauch. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Zink zu amalgamieren, d. h. es mit Quecksilber zu überziehen, das sich mit ihm verbindet und an dessen Oberfläche haften bleibt, um es vor dem starken Angriff zu schützen.

Das einfachste der sog. unpolarisierbaren Elemente ist das Element von Daniell, Fig. 20, das in der Telegraphie viel angewandt wird. Es besitzt eine, in eine mit Zinksulfatlösung gefüllte Tonzelle eingetauchten Zinkstange. Die Tonzelle steht in einem mit Kupfersulfatlösung gefüllten Glaszylinder und ist von einem zylindrisch gebogenen Kupferblech umgeben. Das Kupferblech ist mit einigen Durchbohrungen versehen, zur Erleichterung der Zirkulation der Kupfersulfatlösung. Anstatt der Zinksulfatlösung wird jetzt gewöhnlich Schwefelsäure in den Tonzylinder gegeben, da dadurch die elektromotorische Kraft des Elementes etwas gesteigert und auch der Leitungswiderstand etwas vermindert wird. Eine Abart des Daniellschen Elementes ist das Meidingersche, das vor jenem den Vorteil hat, den Tonzylinder zu entbehren. Die beiden Flüssigkeiten werden nur durch ihre spezifischen Gewichte voneinander geschieden. Die Kupferplatte liegt auf dem Boden des Glases und ein an dieselbe angelöteter, mit Guttapercha isolierter Kupferdraht ist nach oben über das Glas geführt. Die Kupferplatte ist mit einer gesättigten Kupfersulfatlösung überschichtet, und um den gesättigten Zustand dieser Lösung unverändert zu erhalten, taucht noch ein schmaler, unten verengter und mit einer Öffnung versehener Glaszylinder in das Gefäß bis in die Lösung ein, der mit Kupfersulfatkristallen und etwas Wasser gefüllt ist. Über die Kupfersulfatlösung ist eine Lösung von Magne-

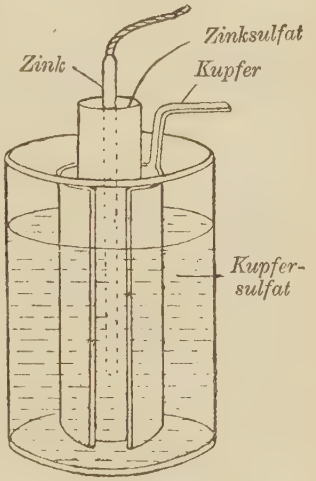

Fig. 20. Daniellelement.

siumsulfat geschichtet und in diese der amalgamierte Zinkzylinder eingehängt. In Callauds Element ist die Kupferplatte in Kupfersulfatkristallen eingebettet und anstatt des Magnesiumsulfates eine Zinksulfatlösung eingefüllt. In den Element vom Danielltypus löst sich durch den Stromgang das Zink auf und fällt eine äquivalente Menge Kupfer aus.

Ein Element von ganz eigenartigem Typus ist das Cupronelement, dessen Metalle Zink und mit einer dünnen Oxydschicht überzogenes Kupfer sind, die in eine 30- bis 40proz. Kalilauge tauchen. Wird das Element geschlossen, so löst sich Zink in der Alkalilauge, während eine äquivalente Menge Kupfer aus dem Oxyd an der Kupferelektrode reduziert wird, wobei gleichzeitig ein Äquivalent Wasser entsteht. Dieses Element zeichnet sich dadurch aus, daß es nur eine Flüssigkeit enthält und daher kein Diaphragma erfordert; ferner auch dadurch, daß es sich nicht verändert, wenn es stromlos dasteht, denn das Kupferoxyd ist in der Kalilauge nur äußerst wenig löslich. Aber, was das Wichtigste ist, es läßt sich, wenn das Kupferoxyd verbraucht ist, sehr leicht regenerieren, da man die Kupferplatte nur auf eine Weile an eine heiße Stelle in einem Backofen zu legen braucht, wo sie sich an der Luft wieder oxydiert.

Diese sämtlichen Elemente sind in letzter Zeit zum größten Teil durch die Akkumulatoren verdrängt worden, deren erster im Jahre 1860 von Gaston Planté gebaut worden ist. Sie bestehen aus zwei in 15- bis 20proz. Schwefelsäure eingetauchten Bleiplatten. Wird ein Strom hindurch geleitet, wobei die Platten als Pole dienen, so scheidet sich an der einen Wasserstoff ab, der entweicht, und an der andern Sauerstoff, der das Blei zu Bleisuperoxyd oxydiert. Wendet man den Strom um, so wird das Bleisuperoxyd zunächst zu Bleioxyd reduziert, das dann mit der Schwefel-

säure sich zu Bleisulfat verbindet, woraus dann weiterhin metallisches Blei in lockerem, schwammartigem Zustand — Bleischwamm — entsteht. Durch oftmalige Wiederholung solcher Umkehrungen der Stromrichtung werden die Platten immer tiefer hinein aufgelockert und in Bleischwamm und Bleisuperoxyd umgewandelt. Diesen Prozeß nennt man „Formierung" der Platten. Zur Beschleunigung der Formierung werden die Platten geriefelt und auch durchlöchert und dann mit einer Mischung von Bleioxyd oder Mennige mit Schwefelsäure, die eine Art Kitt bildet, überzogen. Die dazu gebrauchte Schwefelsäure muß ganz frei von Verunreinigungen, Chloriden, Nitraten oder fremden Metallen, besonders von Kupfer sein, da die Platten sonst sehr bald zerstört werden würden. Am Schlusse der Ladung entsteht an der Bleisuperoxydplatte Überschwefelsäure, die in Schwefelsäure und Sauerstoff, der als Gas entweicht, zerfällt. Man sagt dann, der Akkumulator „kocht", das ist ein Zeichen, daß die Ladung fertig ist. Gleichzeitig entweicht auch Wasserstoff an der Bleischwammplatte. Beginnt nun der Akkumulator zu arbeiten, d. h. durch Entladung Strom zu liefern, so wird zuerst der kleine Rückstand von Überschwefelsäure und Wasserstoff an den Platten verzehrt, worauf dann die elektromotorische Kraft auf nahezu 2 Volt konstant bleibt, und dann fängt der eigentliche Hauptprozeß an, der darin besteht, daß sowohl das Bleisuperoxyd PbO_2 wie der Bleischwamm mit der Schwefelsäure Bleisulfat und Wasser geben, nach der chemischen Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \quad (+\,43\,500 \text{ cal.})$$

Dabei sinkt die elektromotorische Kraft anfänglich sehr langsam, dann schneller bis auf ungefähr 1,9 Volt. Man kann das Element noch einige Zeit weiter arbeiten lassen, aber es ist nicht ratsam, es unter 1,8 Volt heruntergehen zu

lassen. Man sagt dann, der Akkumulator ist entladen. Man darf ihn aber in diesem Zusand nicht zu lange stehen lassen, da das Bleisulfat erhärtet und die Wiederaufladung erschwert wird. Auch wenn der geladene Akkumulator ungebraucht stehen bleibt, so verliert er einen Teil seiner Ladung und verdirbt.

Dem Bleiakkumulator haften viele Übelstände an, schon wegen der Weichheit und der Schwere des Bleies. Wegen der Weichheit können keine dünnen Bleiplatten gebraucht werden, die sich verbiegen würden, sondern sie müssen schon in recht ziemlicher Dicke hergestellt werden, und das erhöht das Gewicht. Das verteuert nicht nur die Akkumulatoren, sondern behindert auch — infolge des hohen Gewichtes — ihre Anwendung zu manchen Zwecken, z. B. für Motorwagen. Man hat darum vielfach versucht, Akkumulatoren aus anderen Metallen als aus Blei zu konstruieren. Bis zu einem gewissen Grade hat man dies durch den Zusatz einer geringen Menge Antimon zum Blei erreicht (sog. Julienmetall mit ungefähr 4 v. H. Antimon), wodurch das Blei bedeutend härter wird. Ein Akkumulator mit anderen Metallen ist der von Jungner erfundene, der nachher auch von Edison konstruiert worden ist. Der eine Pol desselben besteht aus einer mit Eisenoxydul (und Graphit) überzogenen Eisenplatte, der andere aus einer mit Nickeloxydulhydrat überzogenen Nickelplatte. Beim Aufladen wird das Eisenoxydul zu Eisenschwamm reduziert, während das Nickeloxydulhydrat zu Nickeloxydhydrat oxydiert wird. Als elektrolytische Flüssigkeit dient Kali- oder Natronlauge. Die elektromotorische Kraft beträgt 1,3 Volt.

Alle diese Elemene ändern mehr oder minder schnell ihre elektromotorische Kraft — am besten verhalten sich noch die Akkumulatoren in dieser Hinsicht. Zur Messung elektromotorischer Kräfte bedarf es zum Vergleiche eines Elementes mit möglichst unveränderlicher elektromoto-

rischer Kraft. Man verwandte früher zu diesem Zwecke das oben genannte Daniellsche Element mit einer Füllung von Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,075 und einer Kupfersulfatlösung von 1,195 spez. Gewicht bei 18° C. Dessen elektromotorische Kraft ist 1,176 (1 + 0,0002 [t—18]) Volt, worin t die Temperatur in Graden nach Celsius bedeutet. Dieses Normal-Daniell genannte Element hat einen Fehler, der darin besteht, daß das Kupfersulfat allmählich zum Zink hinüber diffundiert, sich darauf niederschlägt und es so verdirbt. Es muß darum jedesmal, wenn ein Versuch angestellt werden soll, neu aufgebaut werden. Das Daniellelement mit Zinksulfat hat eine niedrigere elektromotorische Kraft, gegen 1,096 Volt, und leidet an demselben Fehler.

Das einzige Metall, das das amalgamierte Zink in dem Element nicht verdirbt, ist das Quecksilber. Es wird darum zum Bau von Normalelementen benutzt, die ihre elektromotorische Kraft lange Zeit hindurch unverändert behalten. Das erste derartige Element ist von Helmholtz angegeben worden. Der Zinkstab desselben war von einer 10proz. Zinkchloridlösung umgeben. Der andere Pol bestand aus mit einer Paste von Kalomel und 10proz. Zinkchlorid überdecktem Quecksilber. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist 1,074 (1 + 0,001 [t—20]) Volt.

Auch hier zeigt sich ein Übelstand dadurch, daß sich die Konzentration der Zinklösung durch Verdunstung ändert. Dem ist im Clarkelement durch die Verwendung einer gesättigten Zinksulfatlösung abgeholfen, die sich nicht verändert, solange die Temperatur sich gleich bleibt. Der eine Pol dieses Elementes besteht aus Zinkamalgam mit 10 v. H. Zink und 90 v. H. Quecksilber, von Zinksulfatkristallen überlagert, der andere Pol wird von reinem, mit Kristallen von Merkurosulfat und darüber mit Zinksulfat überschichtetem Quecksilber gebildet. Zwischen den beiden Polen

liegt eine Lösung von Zinksulfat, die durch die eingetragenen Zinksulfatkristalle im gesättigten Zustand erhalten wird. Die elektromotorische Kraft ist 1,433 (1—0,0084 [t—15]) Volt.

Das Zink und Zinksulfat im Clarkelement ist später von Weston durch Kadmium und Kadmiumsulfat ersetzt worden, letzteres sowohl in Lösung wie auch in fester Form. Die elektromotorische Kraft des Westonelementes ist 1,019 (1+0,00004 [t—20]) Volt. Es zeichnet sich durch seine geringe Veränderlichkeit mit der Temperatur aus, die nur $^4/_{1000}$ Prozent für jeden Grad ausmacht. Außerdem ist die elektromotorische Kraft nur 1,9 Prozent höher als 1 Volt, was die Messungsresultate leicht übersichtlich macht.

Die Normalelemente mit Quecksilber vertragen keine nennenswerte Stromstärke, ohne sich dabei zu verändern. Das muß bei ihrer Benutzung zu Messungen wohl beachtet werden. Das Helmholtzsche Element ist in dieser Hinsicht das wenigst empfindliche.

Mit den galvanischen Elementen kann Arbeit verrichtet, z. B. Motoren betrieben werden. Die erforderliche Energie wird von dem angewandten Elemente geliefert. Ist dieses beispielsweise ein Daniellsches, so wird die nötige Energie durch die vom Zink bewirkte Fällung des Kupfers aus dem Kupfersulfat erzeugt. Für ein Grammäquivalent Kupfer = 31,7 g (das halbe Atomgewicht) werden 32,7 g (das halbe Atomgewicht) Zink verbraucht. Läßt man diesen Prozeß von sich selbst sich vollziehen, indem man die genannte Menge Zink in eine Lösung von Kupfersulfat legt, so wird eine Wärmemenge von 25,055 Kalorien erzeugt. Es scheint natürlich, daß die elektrische Arbeit, die diesen Vorgang im Element bewirkt, dieser Wärmemenge entsprechen muß. Auf diese Annahme gestützt, hat Helmholtz schon im Jahre 1848 die elektromotorische Kraft des Daniellelementes berechnet. Nach seiner Berechnung erhält man den Wert der elektromotorischen Kraft in Volt ausgedrückt, wenn man die

betreffende Wärmemenge durch 23,070 dividiert. So ergibt sich in unserm Beispiel 1,088 Volt, anstatt des beobachteten Wertes 1,096 Volt. Ebenso ergibt sich für den Bleiakkumulator $\frac{43,500}{23,070} = 1,886$ Volt, beobachtet 1,9 und 2 Volt. Man hat späterhin gefunden, daß der Unterschied darauf beruht, daß im Bleiakkumulator eine konzentriertere Schwefelsäure angewandt wird, als sie Thomsen bei seinen Bestimmungen der Wärmeentwicklung bei der Umwandlung von Blei und Bleisuperoxyd in Bleisulfat benutzt hat. Die Übereinstimmung ist jedoch im allgemeinen befriedigend. Die Regel gilt jedoch nicht immer. Nach einer genaueren Untersuchung hat Helmholtz gefunden, daß seine Rechnung nur bei solchen Elementen richtige Resultate gibt, die ihre elektromotorische Kraft mit der Temperatur nicht ändern. Das gilt in genügender Annäherung für das Daniellelement und den Bleiakkumulator, in anderen Fällen ist die Übereinstimmung nicht so gut. Helmholtz hat jedoch auch gezeigt, welche Korrektion wegen der Temperaturveränderung anzubringen ist, und die so ausgeführten Berechnungen stimmen vollständig mit der Beobachtung.

Früher wurden hauptsächlich die Bunsenelemente mit Salpetersäure gebraucht. Ihnen haftet der Nachteil an, daß sie gesundheitsschädliche Dämpfe entwickeln. Man hat sie darum verlassen und verwendet jetzt ausschließlich Bleiakkumulatoren, die mit Hilfe von Dynamomaschinen geladen werden. Mit der Ladung führt man ihnen einen gewissen Betrag von Energie zu, bei der Entladung erhält man einen Teil derselben zurück. Ein Anteil geht verloren, der größer ist bei schneller als bei langsamer Entladung. Bei einer Entladungszeit von 10 bis 12 Stunden gelangt man zu einem Wirkungsgrad von 83 v. H., d. h. 17 v. H. der Energie gehen verloren. Man kann nun fragen, warum man die Energie nicht direkt verbraucht, anstatt sie erst in den

Akkumulator einzuführen. Das verbietet sich infolge der Unregelmäßigkeit, mit der man die Elektrizität verwendet. Während des größten Teils der Nacht ruhen die meisten Betriebe, die elektrische Beleuchtung wird vermindert, die Straßenbahnen verkehren nicht, und da benutzt man die von den Elektrizitätswerken gewonnene Kraft zur Aufladung von Akkumulatoren, um sie für die Tageszeit aufzusparen, wo der Kraftbedarf wieder stark angewachsen ist.

Elektrochemische Prozesse sind in der chemischen Industrie sehr verbreitet. Der älteste Prozeß dieser Art war die galvanische Vergoldung, Versilberung und Vernickelung. Die mit dem edlen Metalle zu überziehenden Gegenstände werden in ein Bad eingehängt, das aus einer Lösung eines Salzes, gewöhnlich eines Doppelsalzes, mit Zyankalium des betreffenden Edelmetalles besteht, und der Strom wird so eingeleitet, daß das Gold oder Silber sich auf diese Gegenstände niederschlägt, die, wenn sie selbst nicht metallisch sind, durch einen Überzug von Graphit leitend gemacht werden. Zur Vernickelung wird gewöhnlich Nickelammonsulfat in schwach zitronensaurer Lösung angewandt. Auf ähnliche Art wird auch Kupfer und Eisen ausgefällt. Es werden auch kupferne Röhren erzeugt, indem man Kupfer auf eine rotierende Walze galvanisch niederschlägt. Diese Röhren sind besser als die gewöhnlichen gelöteten kupfernen Röhren. Auch Messingröhren werden so gemacht.

Galvanoplastisch werden Gegenstände auf Negativabdrücken in Wachs oder Guttapercha, die durch einen Graphitüberzug leitend gemacht sind, durch Niederschlag einer Kupferhaut hergestellt. Diese dünnen Formen werden, um sie haltbarer und fester zu machen, mit Letternmetall hinterfüllt. So werden z. B. die Klischees hergestellt.

Eine außerordentliche Bedeutung hat diese Methode zur Abscheidung von Metallen durch Elektrolyse gewonnen, seitdem die elektrische Kraft billiger geworden ist und sie zur

Raffinierung des Kupfers angewandt wird. Das Rohkupfer wird in das Bad als Anode gehängt, wo es von dem elektrischen Strome in Lösung gebracht und nach der aus dünnen Kupferblechen bestehenden Kathode geführt wird, wo sich das Kupfer in großer Reinheit wieder niederschlägt. Die im Rohkupfer enthaltenen geringen Mengen edlerer Metalle sowie andere Verunreinigungen bleiben ungelöst und sinken als „Anodenschlamm" im Bade zu Boden. Dieser Schlamm ist sehr wertvoll und wird auf seine vielfachen Bestandteile aufgearbeitet. Zugleich hat aber das an der Kathode abgelagerte Kupfer einen viel höheren Wert als das unreine Rohkupfer, namentlich wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit. Es wird für elektrische Maschinen und zu Leitungsdraht verwendet (S. 96).

Eine noch ausgebreitetere Verwendung hat die Elektrolyse zur Darstellung von Ätznatron aus Kochsalz gewonnen. An der Kathode scheidet sich das Natrium aus dem Kochsalz metallisch aus, setzt sich aber sofort mit dem Lösungswasser zu Natriumhydrat und Wasserstoff um. An der Anode entwickelt sich Chlor, das auf Chlorkalk — das bekannte Bleich- und Desinfektionsmittel — verarbeitet werden kann. Bei der Darstellung solcher Produkte müssen die Flüssigkeiten an Anode und Kathode durch ein Diaphragma oder auf eine andere Weise getrennt und an einer Vermischung gehindert werden. Geschieht dies nicht, so vermengt sich die Natronlauge mit dem Chlor und es entsteht Hypochlorit oder die sog. Bleichflüssigkeit, die in manchen Fabriken, besonders in der Holzindustrie, zu Bleichzwecken gebraucht wird. Auch das Ätznatron und der Chlorkalk sind von größter Wichtigkeit in der Zelluloseindustrie. Das Chlor ist wichtig für die Darstellung des Broms und in der Farbstoffindustrie wie auch in der Fabrikation des künstlichen Indigos. Das Wasserstoffgas hat gegenwärtig noch wenig Verwendung (unter anderem zur Füllung der Luftballons und

zur Erzeugung hoher Wärme in der Knallgasflamme), wird aber wohl in Zukunft von großer Wichtigkeit für die Darstellung von Ammoniak nach Habers Verfahren werden. Das elektrolytische Verfahren zur Darstellung von Ätznatron dürfte wohl bald die alte Methode der Kaustifizierung mit gelöschtem Kalk verdrängt haben. Das Ätznatron ist für eine große Zahl chemischer Prozesse, unter denen wohl die Seifenfabrikation der wichtigste ist, unentbehrlich. In letzterer läßt man das Natron auf Fette einwirken und erhält neben der Seife noch das Glyzerin. Wendet man anstatt Natron Kali an, so erhält man eine weiche Seife, sog. Schmierseife.

Das Kali gewinnt man durch Verarbeitung des in den Staßfurter und elsässischen Salzlagern vorkommenden Chlorkaliums in derselben Weise, wie man das Natron aus dem Kochsalz gewinnt. Aus Chlorkalium wird in alkalischer Lösung elektrolytisch Kaliumchlorat bereitet, das zu den Zündsätzen für Zündhölzer verwandt und jetzt in großem Maßstabe hergestellt wird.

Besonders wichtig sind auch die elektrischen Methoden zur Darstellung der leichten Metalle, wie Kalium, Kalzium, Magnesium und besonders Natrium und Aluminium, die, wie oben erwähnt (S. 102—104) von größter Bedeutung für die Industrie sind.

Nächst der Darstellung der Alkalimetalle mit Hilfe des galvanischen Stromes war es die Erzeugung des elektrischen Lichtbogens, die das größte Aufsehen erregte Dieses Licht wurde von Davy 1813 entdeckt und nach ihm Davys Bogen genannt. Bei festlichen Gelegenheiten wurde in früherer Zeit elektrisches Licht mit Hilfe von galvanischen, besonders Bunsenelementen, erzeugt, bis die Erfindung der Dynamomaschine es bequemer und billiger herzustellen erlaubte. Im Lichtbogen herrscht eine Temperatur von etwa 3500° und es verlaufen in dieser hohen Wärme Prozesse,

die bei früher erreichten Temperaturen sich nicht ermöglichen ließen. Auch durch die Erhitzung von Kohle mittels des elektrischen Stromes können hohe Temperaturen erzielt werden und man bedient sich dessen zur Darstellung einer ganzen Anzahl nützlicher Stoffe, so zu der des Schleifmittels Karborundum, Siliziumkarbid (SiC), das von dem Amerikaner Acheson 1891 entdeckt wurde. Es wird bereitet aus Koks und Kieselsand, unter Zusatz von etwas Kochsalz, und der elektrische Strom wird diesem Gemenge durch eine Schicht von gekörntem Koks zugeleitet.

Ein weiteres wichtiges Produkt ist das Kalziumkarbid (CaC_2), das erhalten wird durch Erhitzung eines Gemenges von Kalk und Kohle auf 2000° durch den elektrischen Strom. Leitet man Stickstoff über Kalziumkarbid bei hoher Temperatur, so erhält man das wichtige Düngemittel, das Kalziumzyanamid ($CaCN_2$). Auch künstlicher Graphit, der besser ist als der natürliche, wird in ähnlicher Weise dargestellt wie das Karborunden, nur daß man hier der Kohle — Anthrazit oder Koks — keinen Sand beimengt, sondern nur etwas Eisenoxyd, Tonerde oder Kieselsäure zusetzt. Aluminiumlegierungen mit Eisen oder Kupfer werden im elektrischen Ofen aus Bauxit mit Kohle und Eisen- oder Kupferspänen erhalten (vgl. S. 102). Endlich hat man auch in letzter Zeit elektrisch geheizte Hochöfen zur Eisengewinnung gebaut.

Die elektrische Heizung hat viele Vorteile vor der gewöhnlichen. Sie läßt sich lokalisieren und dadurch werden Energieverluste weitgehend vermieden und hohe Temperaturen erzeugt, und durch die Stromregulierung lassen sich die Temperaturen je nach Bedarf in allen Stadien der Prozesse einstellen.

Die elektrischen Verfahren, sowohl die auf Elektrolyse gegründeten als auch die Heizverfahren haben Umwälzungen in der chemischen Industrie bewirkt. Und doch sind wir wahrscheinlich nur am Anfang dieser Entwicklung.

11. Kapitel.

Der Verlauf der chemischen Prozesse.

Wir haben schon in einem früheren Kapitel (S. 43) Gelegenheit gehabt, von dem chemischen Gleichgewicht zu sprechen. Ein solches Gleichgewicht findet bei der elektrolytischen Dissoziation schwacher Säuren und Basen statt. Es möge beispielshalber die schon seit grauer Vorzeit bekannte Essigsäure betrachtet werden. Bei 14,1 ° C hat diese Säure in $^1/_{1500}$ n-Lösung, was nach dem Molekulargewicht derselben, das ihrem Äquivalentgewichte gleich ist, einer Lösung von 0,04 g Eisessig im Liter entspricht, ein spezifisches Leitungsvermögen von 0,0311. Das äquivalente Leitungsvermögen ist 1500mal so groß, also 46,6. Die Ionen der Essigsäure, HCH_3COO, sind das Wasserstoff-Ion H, das in alle Säuren eingeht, und das sogenannte Azetat-Ion CH_3COO. Die äquivalenten Leitungsvermögen dieser beiden Ionen sind (S. 226) 315 und 35, zusammen also 350. Bei 14,1 ° C ist es etwas geringer, nämlich 316, nach van t'Hoffs Messungen. Das äquivalente Leitungsvermögen der Essigsäure bei der genannten Konzentration ist = 46,6 gefunden worden. Der Dissoziationsgrad ist der Quotient aus 46,6 : 316 oder 0,147. Mit anderen Worten: nur 14,7 v. H. der Essigsäuremoleküle in dieser Lösung transportieren Elektrizität, d. h. sind in ihre Ionen H und CH_3COO zerfallen, während die Hauptmenge, 85,3 v. H. der Essigsäuremoleküle, nicht zerfallen ist, sondern die Zusammensetzung HCH_3COO behalten hat. Diese undissozierten Moleküle stehen im Gleichgewicht mit den beiden Ionen, so daß bei

einer Konzentrierung der Lösung ein Teil der Ionen wieder zu nicht dissoziierten zusammengepreßt werden, bei einem Zusatz von Wasser hingegen eine weitere Anzahl von Essigsäuremolekülen in die beiden Ionen H und CH_3COO zerfällt.

Nach dem im Jahre 1867 von Guldberg und Waage entdeckten Gesetze des chemischen Gleichgewichtes verhalten sich die Konzentrationen der drei Körper wie folgende Gleichung besagt:

$$Z(H) \times Z(CH_3COO) = K \times Z(HCH_3COO),$$

Z(H) ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen, $Z(CH_3COO)$ diejenige der Azetat-Ionen und $Z(HCH_3COO)$ die der Essigsäuremoleküle. K ist eine von der Verdünnung unabhängige Konstante. Aus seinen Ziffern des Leitungsvermögens berechnete van 't Hoff, daß diese Konstante K bei 14,1° C gleich 0,0000178 ist. Mit Hilfe derselben ermittelte er die Dissoziationsgrade der untersuchten Essigsäurelösungen und verglich die so gefundenen Werte mit den direkt aus dem Leitungsvermögen abgeleiteten. Die Übereinstimmung der direkt beobachteten mit den berechneten war außerordentlich gut. Die strenge Geltung des genannten Gesetzes erstreckte sich von 0,06 normal bis 0,00006 n, also bei einem Wechsel der Konzentration im Verhältnis von 1 : 1000. Bei größerer Konzentration treten Abweichungen auf, die wahrscheinlich durch eine Verminderung der Fluidität der Flüssigkeit verursacht werden. So ist die beobachtete Zahl bei der 1 n-Lösung um 5 v. H. kleiner als die berechnete.

Das Gesetz von Guldberg und Waage gibt in diesem Falle die Wirklichkeit mit viel größerer Genauigkeit wieder als bei seiner Anwendung auf ein Gas und dessen Zerfallsanteile. Der interessanteste bis jetzt untersuchte diesbezügliche Fall ist die Spaltung des Jods bei Temperaturen über 700° C. Nach den Untersuchungen, die der berühmte deutsche Chemiker Victor Meyer und dessen französischer

Kollege Crafts im Jahre 1880 über das spezifische Gewicht des Joddampfes bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt haben, ist derselbe bei einem Druck von 0,1 Atmosphäre und bei 680° C, so wie es Avogadros Gesetz, auf welches wir gleich zurückkommen werden, verlangt, nach der Formel J_2 zusammengesetzt. Mit anderen Worten: die Moleküle bestehen unter diesen Bedingungen aus 2 Atomen, was eine Gasdichte verlangt, die 8,8mal so groß ist als diejenige der Luft bei demselben Druck und derselben Temperatur. Bei 1500° beträgt, aber die Dampfdichte nur ungefähr die Hälfte, d. h. nur 4,4mal so viel als die der Luft, was andeutet, daß die Jodmoleküle unter der Einwirkung der gesteigerten Temperatur in die einzelnen Atome J zerfallen. Das ergibt sich aus dem für die theoretische Chemie grundlegenden, 1811 aufgestellten Satze Avogadros, wonach die Dampfdichte dem Molekulargewicht proportional ist. Die Dampfdichte 8,8 entspricht dem Molekulargewicht 254, da das mittlere Molekulargewicht der Luft 28,9 beträgt und $28{,}9 \times 8{,}8 = 254$, also zweimal so groß als das 127 betragende Atomgewicht des Jods ist. Wie gesagt, sind die Moleküle des Jods bei Temperaturen um 700° C, wo dessen Dampfdichte 8,8mal so groß ist als die Dichte der Luft, zweimal so schwer als dessen Atome, d. h. ein Jodmolekül besteht bei dieser Temperatur aus zwei Atomen. Über 1500° C, wo die Dampfdichte des Jods nur 4,4 beträgt, sind dessen Moleküle vollkommen in einzelne Jodatome gespalten.

Um ganz genau zu sein, wollen wir hier noch hinzufügen, daß die von Meyer und Crafts bei 1500° C und 0,1 Atmosphärendruck beobachtete Gasdichte des Jods etwas höher war als oben angegeben, neulich 4,48, woraus hervorgeht, daß immer noch 2 v. H. der Jodmoleküle unzerlegt waren. Der Dissoziationsgrad war also nur 98 v. H. Bei einem Drucke von 0,3 Atmosphären erhielten sie einen noch höheren Wert der Dampfdichte, nämlich 4,61, einem Disso-

ziationsgrad von 93,5 v. H. entsprechend, d. h. es waren noch 6,5 v. H. der Jodmoleküle unzerlegt, der Formel J_2 entsprechend, vorhanden.

Diese Untersuchung von Meyer und Crafts weckte zu ihrer Zeit das höchste Interesse. Die Chemiker waren damals noch sehr abgeneigt anzunehmen, daß die chemischen Elemente in Gasform aus einzelnen Atomen bestehen könnten. Auch die Dampfdichte des Broms deutete nach V. Meyers Messungen darauf hin, daß dasselbe in höherer Temperatur zum Teil aus einzelnen Atomen besteht.

Avogadros Gesetz hatte anfangs mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen und es mußte noch vieles zur Sicherstellung seiner Grundlagen getan werden. Erst die mächtige Entwicklung der organischen Chemie, die die Darstellung einer großen Anzahl bei niederer Temperatur verdampfungsfähiger Substanzen ermöglichte, deren Dampfdichte bestimmt werden konnte, führte zur Anerkennung dieses Gesetzes und seiner Bedeutung als ordnendes Prinzip (S. 37). Aber es blieben noch verschiedene Schwierigkeiten zu überwinden. So wurde z. B. die Dampfdichte des Salmiaks, dessen Zusammensetzung der Formel NH_4Cl entspricht, nur zu 1,01 gefunden, während sie nach Avogadros Gesetz 1,84 sein müßte (die Dichte der Luft wie immer als Einheit gesetzt). Ähnliche Abweichungen mit niedriger, anomaler Dampfdichte sind um 1850 bei weiteren vier Ammonium- und drei Phosphorverbindungen festgestellt worden. Cannizzaro, ein hervorragender Landsmann Avogadros, fand 1857 die Erklärung hierfür in der Tatsache, daß die Dämpfe dieser Verbindungen teilweise zersetzt sind. So zerfällt z. B. der Salmiak, dessen wissenschaftlicher Name Chlorammonium ist, teilweise in Ammoniak, NH_3, und Chlorwasserstoff HCl. Einem österreichischen Chemiker, v. Pebal, gelang es auch 1862, diese beiden Körper aus dem Salmiakdampf durch Diffusion zu scheiden. Merk-

würdigerweise widersprach ihm die sehr verdienstvolle französische Schule unter Führung des großen Chemikers Sainte-Claire Deville, der zur selben Zeit sehr wichtige Untersuchungen über die Dissoziation chemischer Verbindungen anstellte. Dieser Kritik wurde mit Erfolg begegnet und von da ab bildet Avogadros Gesetz den wichtigsten Eckstein des chemischen Lehrgebäudes.

Auf jeden Fall waren aber doch die Messungen, die man in bezug auf diese Erscheinung angestellt hatte, lange nicht genau genug, um aus ihnen mit Sicherheit den Beweis für die strenge Gültigkeit des Guldberg-Waageschen Gesetzes herleiten zu können. Glücklicherweise konnte man auf Grund der mechanischen Wärmetheorie in betreff der Gase einen viel besseren Beweis vorbringen. Das geschah 1867, als Horstmann das Guldberg-Waagesche Gesetz aus den allgemeinen Gasgesetzen, deren Gültigkeit unbestritten war, ableitete. Darauf folgte 1885 van 't Hoffs epochemachende Entdeckung der Anwendbarkeit dieser Gasgesetze auf gelöste Körper. Um dieselbe Zeit wurde auch die Theorie der elektrischen Dissoziation aufgestellt und van 't Hoff stellte Untersuchungen an, um festzustellen, ob das Guldberg-Waagesche Gesetz auf die Dissoziation der Elektrolyse anwendbar sei, und fand dabei die oben erwähnte vollkommene Übereinstimmung nicht allein für die Essigsäure, sondern auch für fünf andere schwache Säuren, wodurch bewiesen ist, daß das Guldberg-Waagesche Gesetz für diese Körper auch gilt, wenn sie sich in Lösung befinden. Seitdem ist von Ostwald ein sehr reiches Material bezüglich des Verhaltens der schwachen Säuren zu diesem Gesetz gesammelt und sind von Bredig entsprechende Untersuchungen über die schwachen Basen ausgeführt worden, deren Ergebnisse vollkommen zu den Gasgesetzen stimmten. Schließlich glückte es mir (1913) nachzuweisen,

daß selbst Salze bei äußerster Verdünnung der Lösung dem Gleichgewichtsgesetze folgen, was 1918 von dem Amerikaner Washburn und seinem Schüler Weiland bestätigt wurde.

Wir haben oben gesagt, daß das Gleichgewicht bei der Dissoziation des Joddampfes von der Temperatur und dem Gasdruck abhängt. Das gilt ganz allgemein. van 'tHoff hat aus der Thermodynamik das Gesetz über den Einfluß der Temperatur und Planck das für den Einfluß des Druckes abgeleitet. Der Einfluß der Temperatur wächst proportional mit der Wärme, die bei dem Zerfall verbraucht wird, der des Druckes mit der Volumveränderung, die dabei bei konstantem Druck entsteht.

Diese beiden Gesetze, besonders das van 'tHoffsche, sind von allergrößter Bedeutung. Alle Körper, die bei ihrer Spaltung Wärme verbrauchen — und das sind die meisten — zerfallen bei steigender Temperatur. Der einfachste Fall ist die Dissoziation der wasser- oder ammoniakhaltigen Salze, die bei steigender Temperatur ihr Kristallwasser oder ihr Ammoniak abgeben. Damit gilt das Gesetz, daß der Druck des Wasserdampfes über diesen Salzen unabhängig ist von der Größe der abgedunsteten Wassermenge, sondern nur abhängig ist von der Temperatur, genau so wie der Dampfdruck über Wasser. So fand z. B. Debray 1868 für das mit 12 Molekülen Wasser kristallisierende Natriumphosphat, Na_2HPO_4, den Dampfdruck bei 31,5° C gleich 30,2 mm, also etwas niedriger, als der Druck des Wasserdampfes, 34,33 mm, ist. Dieser Druck verbleibt über dem Natriumphosphat so lange unverändert, bis 5 Moleküle Wasser aus demselben entwichen sind und die Zusammensetzung des Salzes $Na_2HPO_2 + 7\,H_4O$ geworden ist. Bei diesem Punkt sinkt der Druck plötzlich auf 21,3 mm und verbleibt dabei, bis alles Wasser fortgegangen ist. Dann sinkt der Druck natürlich auf 0 herab; alles bei 31,5° C. Die gleiche Regel gilt

für die Ammoniaksalze. Diese wasser- und ammoniakhaltigen Salze können bei niedrigen Temperaturen untersucht werden, wodurch die Genauigkeit der Bestimmungen gefördert wird.

Genau dieselben Gesetze gelten für alle festen und flüssigen Körper, die Gase abgeben. Ein in praktischer Hinsicht hierher gehöriger Fall ist das Kalkbrennen. Das Ausgangsmaterial ist hierbei Kalkstein, der in der Hitze seine Kohlensäure abgibt und zu Kalziumoxyd, dem gebrannten Kalk, wird. Schon bei gewöhnlicher Temperatur hat der Kalkstein einen gewissen Kohlensäuredruck, der aber so niedrig ist, daß er sich einer jeden Messung entzieht und jedenfalls niedriger ist, als der Kohlensäuredruck in der Luft. Es kann also kein Entweichen von Kohlensäure dabei stattfinden. Debray war der erste, der 1867 diesen wichtigen Vorgang untersuchte, der nachher zum Gegenstand vieler Forschungen wurde. Noch bei 450° C ist der Kohlensäuredruck über dem Kalkstein unmeßbar gering; bei 610° C erreicht er 48 mm und steigt dann mit zunehmender Geschwindigkeit, bis er bei 910° den Atmosphärendruck — 760 mm — erreicht. Man kann sagen, daß die Kohlensäure bei dieser Temperatur aus dem Kalkstein „weggekocht". Wie das Wasser bei Atmosphärendruck nicht über 100° — seinem Kochpunkt — erhitzt werden kann, da alle zugeführte Wärme zur Dampfbildung verbraucht wird, so kann der Kalkstein bei Atmosphärendruck nicht heißer gemacht werden als 910° C; die ihm darüber hinaus zugeführte Wärme wird zur Austreibung der Kohlensäure verbraucht, bis reiner Kalk (CaO) hinterbleibt. Erst von da an kann die Temperatur weiter steigen. Beim Kalkbrennen hat man also die Temperatur bis auf 910° C zu bringen.

Die Spaltung der Kohlensäure, CO_2, in Kohlenoxyd, CO, und Sauerstoff, und die des Wasserdampfes, H_2O, in H_2 und

O_2 bei hohen Temperaturen sind ebenfalls sehr bedeutsame Fälle. Schon 1863 fand Deville, daß bei Temperaturen von etwa 2000° der Wasserdampf teilweise zersetzt wird. Diese Erscheinung ist nachher von einer Anzahl von Forschern, besonders von dem Franzosen Le Chatelier und den Deutschen Nernst und v. Wartenberg, sowie von dem Dänen Bjerrum weiter verfolgt worden. Hierunter sind einige von Nernst ermittelte Werte des prozentischen Dissoziationsgrades bei Atmosphärendruck wiedergegeben.

Temp. in °C	Kohlensäure	Wasser
1227	0,041	0,022
1727	1,77	0,578
2227	15,8	3,89

Hier ist der Einfluß des Druckes besonders auffallend. Da bei der Spaltung aus 2 Molekülen Wasser 2 Moleküle Wasserstoff und 1 Molekül Sauerstoff, und da aus 2 Molekülen Kohlensäure 2 Moleküle Kohlenoxyd und 1 Molekül Sauerstoff entstehen, so vermehrt sich das Volumen nach dem Gesetze von Avogadro in beiden Fällen von 2 auf 3. Bei niedrigem Dissoziationsgrade steigt nach dem Gesetze von Guldberg und Waage der dissoziierte Anteil im Verhältnis von 1 : 2,15, wenn der Druck im Verhältnis von 1 : 0,1 sinkt. Wir müssen also für die Temperaturen 1227° und 1727°, die Zahlen obiger Tabelle, mit 2,15 multiplizieren, um den Dissoziationsgrad bei $^1/_{10}$ Atmosphäre zu erhalten. Bei 2227° ist der Faktor etwas kleiner.

Mit Hilfe der bekannten Werte für die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds und des Wasserstoffgases kann man nach den von van 't Hoff (S. 247) angegebenen Beziehungen den Dissoziationsgrad von Wasserdampf und Kohlensäure für jede beliebige Temperatur berechnen, wenn man ihn bei einer Temperatur kennt. Die Verbrennungswärme ändert sich etwas mit der Temperatur und ist für sehr hohe Temperaturen nicht ganz sicher bekannt. Das muß beachtet

werden, wenn man die Genauigkeit der gefundenen Werte ermitteln will.

Die oben gegebenen Zahlen haben einen großen praktischen Wert. Wasserdampf und Kohlensäure entstehen bei der Verbrennung aller praktisch angewandten Brennstoffe. Handelt es sich nun z. B. darum, die Temperatur zu ermitteln, die man durch die Verbrennung einer gewissen Menge eines Brennmaterials unter Anwendung einer gewissen Menge von Luft oder Sauerstoff erzielen kann, so darf man nicht ohne weiteres annehmen, daß die Verbrennung vollständig vor sich geht, sondern man muß auf das Gleichgewichtsverhalten der Verbrennungsgase bei der betreffenden Temperatur in jedem Augenblick der Verbrennung Rücksicht nehmen. Solche Rechnungen sind z. B. für die Ermittelung der Kraftenwicklung in Explosionsmotoren, des Gasdrucks in Geschützen usw. von Wichtigkeit.

Auch bei anderen Prozessen ist auf die Gleichgewichtsverhältnisse unter den Reaktionsprodukten Rücksicht zu nehmen. Man gewinnt Salpetersäure nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde durch Erhitzung der Luft im elektrischen Lichtbogen. Hierbei entstehen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, bei deren Bildung Wärme verbraucht wird. Nach der von van 't Hoff gefundenen Beziehung folgt daraus, daß man zur Erzielung einer guten Ausbeute eine so hohe Temperatur als möglich hierbei anwenden müsse. Da stellt sich nun der Übelstand ein, daß sich während der nachherigen Abkühlung der Gase der Prozeß umkehrt und Sauerstoff und Stickstoff sich wieder voneinander trennen. Man muß darum diese Abkühlung so schnell als nur möglich bewirken, damit soviel von den wertvollen Verbindungen als sich nur erreichen läßt, der Zerstörung entzogen wird.

Nach Habers Verfahren wird Ammoniak, NH_3, aus Wasserstoff und Stickstoff dargestellt. Bei der Bildung des Ammoniaks wird Wärme frei, und, theoretisch betrachtet, müßte man um so mehr Ammoniak gewinnen, je niedriger man die Temperatur hält. Aber hier trifft man auf eine andere Schwierigkeit. Bei niederer Temperatur verläuft der Prozeß so langsam, obgleich beschleunigende Katalysatoren benutzt werden, daß man in einigermaßen anwendbarer Zeit nur eine verschwindend geringe Ausbeute erzielen würde. Man muß sich darum zu einem Mittelweg entschließen und eine mäßig erhöhte Temperatur — 500 bis 600° — anwenden. Andererseits wirkt in diesem Falle erhöhter Druck günstig auf die Ausbeute, denn dadurch, daß aus 3 Molekülen Wasserstoff und 1 Molekül Stickstoff nur 2 Moleküle Ammoniak entstehen, verringert sich das Volumen der Mischung auf die Hälfte. Man sollte darum ganz außerordentlich hohen Druck bei diesem Prozesse anwenden; da muß man aber mit der Festigkeit der Apparate rechnen, die dem Drucke eine gewisse Grenze setzt. Man begnügt sich daher in der Praxis mit einem Drucke von 150 bis 200 Atmosphären. Ein französischer Erfinder, Claude, verwendet viel höhere Drucke, bis gegen 1000 Atmosphären, man weiß noch nicht, ob dies im Großbetrieb gelingt.

Eine klassische Untersuchung auf diesem Gebiete ist 1862—63 von den hervorragenden französischen Chemikern Berthelot und Péan de St. Gilles ausgeführt worden. Mengt man Essigsäure und Alkohol in Gasform oder in Lösung miteinander — als Lösungsmittel wurde Benzol oder Azeton verwendet — so verwandeln sie sich teilweise in Äthylazetat und Wasser. Äthylazetat ist ein Ester; die Ester entsprechen den Salzen, sie enthalten ein Alkoholradikal an Stelle der Base. Die Umwandlung geht langsam bei niedriger, schneller bei höherer Temperatur vor sich. Die Wärmeentwicklung ist dabei sehr gering und die Tempe-

ratur hat darum keinen nennenswerten Einfluß auf den Gleichgewichtszustand. Nimmt man auf 1 Molekül oder 60 g Essigsäure, CH_3COOH, 1 Molekül oder 46 g Alkohol, C_2H_5OH, so wird das Gleichgewicht erreicht, wenn zwei Drittel in Äthylazetat und Wasser umgewandelt sind. Die beiden Forscher änderten nun die auf 46 g Alkohol einwirkende Menge Essigsäure von 3 g bis zu 480 g ab und bestimmten jedesmal das dabei entstandene Äthylazetat. van 'tHoff berechnete später, 1877, die gefundenen Zahlen unter der Annahme, daß die Gleichgewichtskonstante nach der Guldberg-Waageschen Formel (S. 243) gleich 4 sei, entsprechend einer Umsetzung von zwei Dritteln bei äquivalenten Mengen. Er fand eine vollkommen zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen und der Rechnung. Das war seinerzeit die beste Bekräftigung der Richtigkeit des Gleichgewichtsgesetzes von Guldberg und Waage.

Diese Reaktion ist ein Beispiel für eine große Gruppe von Reaktionen bei der Einwirkung organischer Säuren auf Alkohole. Bei den genannten Versuchen sind nicht weniger als dreißig verschiedene Kombinationen geprüft worden. Beim Eintritt des Gleichgewichtes schwankte die gebildete Wassermenge zwischen 61,3 und 72 v. H. in den verschiedenen Fällen, wenn gleiche Äquivalente Säure und Alkohol angewandt worden waren. Das Gleichgewicht ändert sich also nicht viel mit der Natur der Säure oder des Alkohols, indem die Gleichgewichtskonstante nur zwischen 2,5 und 5,6 schwankt.

Hierzu ist auch die Bildung und Zersetzung der Fette aus fetten Säuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Buttersäure u. a. m., und Glyzerin, das ein Alkohol $C_3H_5(OH)_3$ ist, zu zählen. Auch diese Reaktionen verlaufen langsam bei gewöhnlicher Temperatur, können aber durch Mineralsäuren oder sog. Enzyme, in diesem Falle Lipase genannt, be-

schleunigt werden. A. E. Taylor untersuchte 1904 einen solchen Fall, nämlich die Bildung und Zersetzung des Triazetins, eines in Wasser verhältnismäßig leicht (3 v. H.) löslichen Fettes, das in Essigsäure und Glyzerin gespalten wird. Taylor fand, daß das Gleichgewicht sich an demselben Punkte einstellt, gleichgültig ob er Schwefelsäure oder eine Lipase (aus Rizinussamen) dazu verwandte. Bei 0,5-, 1- und 2proz. Konzentration des Azetins trat das Gleichgewicht ein, nachdem 88, 80 und 70 v. H. gespalten waren, was mit dem Gesetz von Guldberg und Waage übereinstimmt. Bei den Versuchen mit Schwefelsäure kam bei der stärksten Konzentration eine merkbare Abweichung vor — 78 v. H. anstatt 70 — deren Ursache nicht ermittelt wurde. Die Reaktion verlief sehr langsam, es dauerte mehrere Monate bis eine Probe entnommen werden konnte.

Die Gleichgewichtsverhältnisse spielen auch in der Chemie der Salze eine große Rolle und diese waren auch die ersten, die daraufhin in Untersuchung genommen wurden. Schon im 18. Jahrhundert fand Marggraf, daß das Bariumsulfat von einer wässerigen Lösung eines Alkalikarbonats teilweise in Bariumkarbonat verwandelt wird. Es war auch schon bekannt, daß die Reaktion auch in umgekehrtem Sinne verlaufen kann. — Im Vorbeigehen möge erwähnt werden, daß Marggraf einer der bedeutendsten Chemiker seiner Zeit gewesen ist. Er hat unter anderem das Vorkommen des Rohrzuckers in der Zuckerrübe entdeckt und damit die moderne Rübenzuckerindustrie begründet. — 1853 untersuchte Malaguti den von Marggraf beschriebenen Vorgang neben entsprechenden Gleichgewichtsverhältnissen zwischen schwer löslichen Phosphaten und Chromaten und Alkalikarbonaten. Er stellte den wichtigen Satz auf, daß das Gleichgewicht dadurch entstehe, daß zwei Reaktionen gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung verlaufen, so daß in jedem Augenblick sich eben so viel von den in Reaktion ge-

tretenen Körpern zurückbildet, als aus ihnen neue Verbindungen entstehen. Auch Guldberg und Waage haben Marggrafs klassischen Versuch wiederholt als Beleg für ihr Gesetz.

Diese Gleichgewichtsverhältnisse sind jedoch sehr kompliziert. Einesteils stehen die ungelösten Anteile des Bariumkarbonats und -sulfats im Gleichgewicht mit den in der Lösung befindlichen Anteilen dieser Stoffe, andernteils sind wieder diese in Lösung gegangenen Anteile elektrolytisch dissoziiert und stehen im Gleichgewicht mit ihren undissoziierten Anteilen in der Lösung. Dasselbe gilt für die beiden anderen in der Lösung befindlichen Salze, das Alkalikarbonat und -sulfat. Trotz all diesen Komplikationen gelangt man zu dem von Guldberg und Waage theoretisch und experimentell begründeten einfachen Gesetz, daß die Menge des in Lösung befindlichen Alkalikarbonates in einem bestimmten Verhältnis zu derjenigen des gelösten Alkalisulfats stehen muß, so groß diese auch sein möge. Natürlich unter der Voraussetzung einer konstanten Temperatur.

Da sich nach dem Gesetze von van 'tHoff die gelösten Körper sich wie Gase verhalten, so muß sich die Löslichkeit eines Körpers wie der Dampfdruck einer Flüssigkeit verhalten. Demzufolge muß van 'tHoffs Regel über den Einfluß der Temperatur auch für die Löslichkeit eines Körpers gelten, so daß man aus der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur die Lösungswärme müßte berechnen können. van 'tHoff hat gezeigt, daß seine Theorie auch in diesem Punkte mit der Erfahrung übereinstimmt.

Fügt man eine Säure zu der Lösung eines Salzes einer anderen Säure, z. B. Salzsäure zu Kaliumnitrat (Kaliumsalz der Salpetersäure), so verdrängt die zugesetzte Säure einen Teil der Säure aus dem Salze, bis Gleichgewicht eingetreten ist. In diesem angeführten Falle, der sehr einfach ist, da Salzsäure und Salpetersäure gleich starke Säuren sind, bilden

sich gleiche Mengen Kaliumchlorid und Kaliumnitrat, wenn man äquivalente Mengen von Kaliumnitrat und Salzsäure gemengt hat (S. 43). Über diesen Gegenstand sind von Julius Thomsen und von Ostwald Versuche angestellt worden. Der erstere bestimmte den Umsetzungsgrad aus der bei der Vermischung eintretenden Wärmeentwicklung, der letztere aus der beobachteten Volumveränderung. Diese Messungen stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den aus der Dissoziationstheorie mit Berücksichtigung des elektrischen Leitungsvermögens der betreffenden Säure und Salze berechneten Werten.

Soweit es sich aus unseren bisherigen Erfahrungen erkennen läßt, spielen die Gleichgewichtsverhältnisse in der physiologischen Chemie eine sehr bedeutende Rolle. So habe ich z. B. in Gemeinschaft mit Thorvald Madsen gezeigt, daß bei der Neutralisation eines Giftes mit dessen Antitoxin, z. B. Diphtheriegift mit Diphtherieantitoxin, das Verhalten vollkommen analog ist demjenigen bei einer Neutralisation einer schwachen Base mit einer schwachen Säure, z. B. von Ammoniak mit Borsäure. Auch hier konkurriert wie bei der Esterbildung, das Lösungswasser mit der schwachen Säure (oder Base), so daß nur ein Teil derselben (oder der Base) neutralisiert wird, während der Rest frei bleibt. Da das Ammoniak ein Blutgift, Hämolysin, ist, das den Austritt des roten Blutfarbstoffs aus dem roten Blutkörperchen bewirkt, so kann die Borsäure als dessen Gegengift angesehen werden. Demzufolge führten wir Messungen über die Neutralisation von Ammoniak mit Borsäure aus, indem wir den Grad bestimmten, bis zu welchem die roten Blutkörperchen hämolysiert waren, d. h. ihr Hämoglobin unter der Einwirkung von Mischungen von Ammoniak und Borsäure verloren hatten. Daraus berechneten wir die Gleichgewichtskonstante nach Guldberg und Waage und fanden, daß sie vollständig mit der Gleichgewichtskonstante

übereinstimmte, die später von Lundén aus physikalisch-chemischen Messungen des Zerfalls von Salzen schwacher Basen und schwacher Säuren in Wasser abgeleitet hat. Die Hydrolyse und andere Gleichgewichtsverhältnisse der Elektrolyten sind von mir in Abhandlungen aus den Jahren 1884, 1888 und 1890 erörtert worden.

Eine sehr wichtige Gruppe von Produkten des Pflanzenlebens sind die Glukoside, die als Zuckerarten, gewöhnlich Dextrose (Traubenzucker), betrachtet werden können, die mit einem Alkohol unter Abspaltung von Wasser sich verbunden haben. Sie sind somit Ester, in denen der Zucker die Rolle der Säure spielt. Sie zerfallen, wie das Äthylazetat und andere Ester, unter Wasseraufnahme in Zucker, hier die Säure, und in Alkohol. Sie können auch durch gewisse Fermente gespalten werden. Über diese Körper haben Bourquelot und seine Mitarbeiter in den letzten Jahren viele schöne Untersuchungen ausgeführt. Es wurde festgestellt, daß bei der Spaltung durch Fermente ein Gleichgewicht erreicht wird, von welcher Seite man auch ausgehen mag, genau so wie beim Essigester. Als Beispiel sei angeführt, daß er und Bridel zwei verschiedene Glukoside aus Traubenzucker und Äthylalkohol dargestellt haben. Diese, A-Form und B-Form genannten Ester werden, das erstere durch ein in der lufttrockenen Untergärungshefe vorkommendes Enzym und das letztere durch ein Emulsin aus gewöhnlichen Mandeln gespalten. Das Gleichgewicht wurde nach einem Monat bei Zimmertemperatur erreicht. Bei dem A-Glukosid war es bei einem Zerfall von 76,6 v. H., bei dem B-Glukosid bei 67,4 v. H. eingetreten. Man erreichte denselben Gleichgewichtspunkt, wenn man von der anderen Seite ausging und Alkohol mit Dextrose und dem spezifischen Fermente mengte. Der Verlauf des Prozesses konnte mittels des Saccharimeters verfolgt werden.

Auch das für die Verteilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln, die nicht in nennenswertem Grade miteinander sich mischen, z. B. Benzol und Wasser, geltende Gleichgewichtsverhältnis ist anwendbar auf die Verteilung der Hämolysine zwischen den roten Blutkörperchen und der umgebenden Flüssigkeit (letztere in den Versuchen gewöhnlich 0,9proz. Kochsalzlösung), oder der sog. Agglutinine, die in der Blutflüssigkeit des lebenden Tieres nach der Einführung von Bakterien gebildet werden, zwischen diesen letzteren und der sie umgebenden 0,9proz., sog. physiologischen Kochsalzlösung.

In den vorhergehenden Ausführungen haben wir öfters erwähnt, daß der Verlauf chemischer Prozesse von manchen Körpern beschleunigt wird, die selbst bei dem Vorgang nicht verbraucht werden. Das erschien unbegreiflich bis man fand, daß diese Erscheinung durchaus nicht ungewöhnlich ist. Der englische Chemiker Williamson untersuchte im Jahre 1851 einen derartigen Vorgang, der schon im Jahre 1540 von Valerius Cordus beschrieben worden ist und der auch jetzt noch zur Bereitung des gewöhnlichen Äthers aus Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure dient. Wegen dieser Darstellungsweise hieß der Äther früher auch Schwefeläther. Zwei Moleküle Alkohol geben hierbei zusammen ein Molekül Wasser ab und die von ihnen verbleibenden Reste vereinigen sich zu Äther. Es wird also keine Schwefelsäure dabei verbraucht. Berzelius nannte die Körper, die auf diese Weise chemische Vorgänge beschleunigen oder veranlassen, „Katalysatoren“. Williamson hat aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß die Ätherbildung in zwei Stadien verläuft. In dem ersten Stadium verbindet sich der Alkohol, C_2H_5OH, mit der Schwefelsäure, H_2SO_4, unter Wasserabgabe zu Äthylschwefelsäure, genau so, wie Äthylazetat aus Essigsäure und Alkohol unter Ausscheidung von Wasser entsteht. In dem zweiten Stadium ent-

stehen 1 Molekül Äther, $C_2H_5OC_2H_5$, und 2 Moleküle Schwefelsäure, $2\,H_2SO_4$, aus 2 Molekülen Äthylschwefelsäure, $2\,HC_2H_5SO_4$, und 1 Molekül Wasser, H_2O. So wird die in dem ersten Stadium verbrauchte Schwefelsäure in dem zweiten Stadium regeneriert. Man denkt sich, um überhaupt die Wirkung der Katalysatoren sich vorstellen zu können, daß sie, wie in dem angeführten Falle, „Zwischenprodukte" bilden, die sich fortlaufend in das Endprodukt und den Katalysator spalten, so daß der Katalysator vollständig regeneriert wird. Große Verdienste um das Studium der katalytischen Erscheinungen haben sich Ostwald, Bredig und Sabatier erworben. Auch bei den von Mikroorganismen erzeugten Katalysatoren, Fermenten oder Enzymen hat man verschiedentlich die Bildung solcher „Zwischenprodukte" und die Abgabe der Endprodukte nachgewiesen.

Im allgemeinen verlaufen die katalytischen Prozesse so langsam, daß man deren Fortschreiten mit der Zeit beobachten kann. Infolgedessen ist man imstande, mit ihrer Hilfe die sog. Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen. Schon 1777 hat der Deutsche Wenzel auf einen mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden Vorgang aufmerksam gemacht, nämlich auf die Auflösung von Metallen in Säuren, einen Vorgang, der ja die Chemiker schon interessierte, seit man Säuren kannte. Daß dieser Prozeß so langsam verläuft, beruht darauf, daß nur ein äußerst geringer Teil des Metalles in jedem Augenblick dem Angriff der Säure ausgesetzt ist. Explosionsartige Umsetzungen treten bei festen Körpern nur ein, wenn sie äußerst fein in dem mit ihnen reagierenden Körper verteilt sind. Beispiele dafür sind Schießpulver, Mehlstaub u. dgl. m., die bei Zündung explodieren.

Die Erforschung des zeitlichen Verlaufs der Reaktionen hat ergeben, daß die in jeder Zeiteinheit in der Volumeinheit umgesetzte Menge, proportional ist der Konzentration aller reagierenden Moleküle und außerdem der Konzentration des

Katalysators. So ist z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Äthylazetat aus Alkohol und Essigsäure zu Anfang des Prozesses proportional zur Konzentration der Essigsäure mal der Konzentration des Alkohols. Bei der Umwandlung von Rohrzucker in Glukose und Lävulose unter der Einwirkung von Wasserstoff-Ionen (Säuren) als Katalysatoren, ist die umgewandelte Menge proportional zur Konzentration der Wasserstoff-Ionen mal der Konzentration des Rohrzuckers. Um zu erkennen, ob ein Gleichgewicht, wie bei der Bildung des Äthylazetats, eintritt, muß man auch die Geschwindigkeit der gleichzeitig vor sich gehenden umgekehrten Reaktion in Betracht ziehen. Bei dem Rohrzucker liegen Gleichgewichtspunkt und die totale Umsetzung so nahe beieinander, daß man die umgekehrte Reaktion nicht nachweisen kann.

All das war vor Guldberg und Waage schon bekannt und ist von ihnen in ihren Arbeiten von 1867, allerdings in einer nicht ganz befriedigenden Weise, formuliert, späterhin aber verbessert worden. Wie überall gelten diese Gesetze streng nur für sehr stark verdünnte Lösungen. Bei höherer Konzentration treten Störungen ein. Besonders ist dies der Fall, wenn der Katalysator aus einem organischen Enzym besteht, wie bei der Umwandlung des Rohrzuckers mit einen in der Hefe vorkommenden invertierenden Enzym, Invertase genannt.

Die Temperatur hat genau so, wie auf das Gleichgewicht, einen großen Einfluß auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Im einfachsten Falle von Gleichgewicht, in dem zwischen Wasser und Dampf, nimmt die Dichte des letzteren bei 0° im Verhältnis von 1:2 bei einer Steigerung der Temperatur um 10° C zu. Ungefähr in demselben Verhältnis oder auch etwa im Verhältnis von 1:3 wächst in den meisten Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturzunahme von 10° C bei gewöhnlicher Tem-

peratur. Aber noch viel höhere Werte für den Temperatureinfluß kommen vor, besonders bei dem spontanen Zerfall organischer Stoffe. So fanden Madsen und sein Schüler Famulener für den Zerfall eines Hämolysins bei ungefähr 50° C eine Beschleunigung, die dem Verhältnis von 1:1000 für jede Temperaturerhöhung um 10° C entspricht. Das ist jedoch ein extremer Fall. Daraus erklärt sich die wohlbekannte Tatsache, daß Temperaturerhöhung die chemischen Prozesse beschleunigt und man darum in der Industrie diesen Umstand sehr sorgfältig berücksichtigt. Hier gilt die Regel: „Zeit ist Geld." Ein Prozeß, der bei 0° C ganz unökonomisch ist, kann vortreffliche Resultate bei 40 bis 50° geben. Darin liegt auch der Wert der Katalysatoren, die eine große Rolle in der Industrie spielen.

Schon oben haben wir bei der Besprechung des Haberschen Verfahrens bemerkt, daß dessen ökonomische Durchführbarkeit vollständig von dem Gebrauch der Katalysatoren abhängt. Zuerst hat Haber Osmium- oder Uranpräparate benutzt, aber da diese sehr teuer sind, suchte er andere und es glückte ihm, gewisse Eisenpräparate, Eisenoxyd mit ein wenig Arsenoxyd, zu finden, die nichts zu wünschen übrig lassen, auch in bezug auf Wohlfeilheit.

Ein weiteres Beispiel aus der Großindustrie ist die Fabrikation der Schwefelsäure. Schon im 8. Jahrhundert kannte der arabische Chemiker Geber diese Säure. Sie wurde zu jener Zeit, und bis zur Einführung des Bleikammerprozesses durch Roebuck im Jahre 1746, durch Glühen von Eisenvitriol oder Alaun, die beide Schwefelsäuresalze sind, gewonnen. Man erhielt so „rauchende" Schwefelsäure, die man Vitriolöl nannte. Im Bleikammerprozeß ist Stickstoffoxyd der Katalysator, der die Vereinigung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff bewirkt. Die schweflige Säure gewinnt man durch Verbrennung von Schwefel oder Röstung von Schwefelkies. Die schweflige

Säure, die allen, welche noch die alten Schwefelhölzchen gebraucht haben, durch ihren erstickenden Geruch bekannt ist, wird zusammen mit Luft, Wasser und etwas Salpetersäure in die Bleikammern (gewöhnlich von mehr als 1000 m^3 Fassungsraum) eingeführt. Die Salpetersäure oxydiert die schweflige Säure (SO_2) zu Schwefelsäureanhydrid (SO_3), das mit dem lösenden Wasser Schwefelsäure (H_2SO_4) gibt. Durch die Abgabe von Sauerstoff an die schweflige Säure geht die Salpetersäure (HNO_3) in Stickoxyd (NO) und Wasser über. Das Stickoxyd hat die vorteilhafte Eigenschaft wieder Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, worauf die so gebildeten Oxydationsprodukte desselben: NO_2 oder N_2O_3 wiederum Sauerstoff an einen neuen Anteil schwefliger Säure abgeben, unter Rückbildung von Stickoxyd NO. Man erhält so die „Kammersäure" mit einem Gehalt von 60 bis 70 v. H. Schwefelsäure. Diese Säure wurde früher in Platingefäßen konzentriert; seitdem dieselben sehr teuer geworden sind, werden sie durch Gefäße aus feuerfester französischer Volvic-Lava ersetzt. Zur direkten Darstellung der so vielfach gebrauchten konzentrierten Schwefelsäure hat man eine neue Methode eingeführt, die sog. „Kontaktmethode", die auf der Eigenschaft des fein verteilten Platins beruht, ein Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff zur Bildung von Schwefelsäureanhydrid (SO_3) zu veranlassen. Es werden bei diesem Verfahren die Röstgase aus dem Kiesofen mit Luft bei 400—500° über platinierten Asbest geleitet oder über platiniertes Eisenoxyd. Das entstehende Anhydrid wird in Kammersäure eingeführt, die es absorbiert, und man erhält so die sogenannte „rauchende" Schwefelsäure — dasselbe Produkt, das man nach dem ältesten Verfahren gewann. Diese für gewisse Prozesse nötige rauchende Säure kann durch Verdünnung mit der passenden Menge Wasser in konzentrierte Schwefelsäure umgewandelt werden. Wie hier, kann das fein verteilte Platin auch als Katalysator für

verschiedene Prozesse, unter anderen zur Darstellung von Essigsäure aus Alkohol, angewandt werden. Leider ist das Platin nicht billig. Es leidet auch leicht an „Vergiftung", d. h. es verliert seine wichtige katalytische Wirksamkeit durch mancherlei Verunreinigung der angewandten Gase, besonders durch Arsen, das häufig in den Kiesen enthalten ist und beim Rösten derselben in die Röstgase gelangt. Letztere müssen darum sorgfältig vorgereinigt werden.

Auch bei Habers Verfahren sind die Katalysatoren der Vergiftung ausgesetzt. Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor nebst ihren Verbindungen sind sehr schädlich. Am meisten wirkt Kohlenoxyd vermindernd auf die Wirkung des Eisenkatalysators, indem es darauf Kohlenstoff absetzt. Anderseits kann die Wirkung des Eisens durch verschiedene Oxyde, besonders durch Magnesia, erhöht werden. Die günstigste Temperatur ist 500—600° C und der günstigste Druck 150—200 Atmosphären. Der Katalysator wird am besten auf Asbest verteilt. Ungefähr 10 v. H. der Wasserstoff-Stickstoffmischung wird bei angemessener Zirkulationsgeschwindigkeit in Ammoniak umgesetzt.

Aus dem im Haber-Verfahren gewonnenen Ammoniak kann nach einer von Ostwald angegebenen und von Brauer weiter ausgearbeiteten Methode durch Oxydation Salpetersäure erhalten werden. Danach wird eine Mischung von Ammoniak und Luft bei 500—600° C über Platinschwamm geleitet. Durch Zerfall im Stickstoff und Wasserstoff geht hierbei ein Teil des Ammoniaks verloren. Es ist vielfach, aber ohne Erfolg, versucht worden, diesem Übelstand zu begegnen. Durch schnelles Hinüberführen der Gase über den Katalysator läßt sich der Verlust einigermaßen verringern.

Zu den wichtigsten katalytischen Verfahren gehört die von Sabatier entdeckte Einführung von Wasserstoff in flüssige Fette, Öle, wie Olivenöl, Leinöl, Baumwollsamenöl,

Fischtran u. dgl. m., wobei feste Fette entstehen. Als Katalysator bei dieser „Fetthärtung" dient fein verteiltes Nickel oder Nickelverbindungen. Infolge der chemischen Einwirkung verlieren diese Öle, wenigstens größtenteils, den unangenehmen Geschmack und Geruch, der manchen von ihnen eigen ist, wie dem Fischöl und dem Tran, erhalten ihn aber leider zuweilen wieder bei der Lagerung. Nickel und seine Verbindungen wirken am besten bei ungefähr 200° C, Platin, das auch in diesem Falle ein ausgezeichneter Katalysator ist, schon bei etwas unter 100° C. Wegen seines geringen Preises wird natürlich Nickel in der Praxis verwandt. Durch Druckerhöhung kann die Umwandlungstemperatur herabgesetzt werden. Auch das Nickel ist der „Vergiftung" ausgesetzt. Man kann nach dem Sabatierschen Verfahren auch Wasserstoff aus organischen Stoffen abscheiden. Es ist wegen seiner allgemeinen Anwendbarkeit von höchstem Wert. Es wird in großem Maßstabe zur Bereitung fester Nahrungsmittel, von Stearin und Seife angewandt.

Es ist oben gesagt worden, daß die Fette in Glyzerin und Fettsäuren durch Mineralsäuren gespalten werden können. Diese Methode wird in der Stearinfabrikation angewandt und man bedient sich dabei gern der Sulfonsäuren nach Twitchells Verfahren. Man kann auch Alkalien oder Kalk oder Lipasen aus dem Extrakt von Rizinussamen als Katalysatoren hierzu anwenden, aber Twitchells Methode wird doch für die beste gehalten.

Ein eigentümlicher Katalysator wird bei der Darstellung des Methylvioletts aus Dimethylanilin gebraucht, nämlich Kupfer. Ein ganz unvorhergesehener Fall katalytischer Wirkung wurde durch Zufall entdeckt, als bei dem Erhitzen von Naphthalin mit Schwefelsäure behufs Darstellung von Phtalsäure ein in das Gefäß eingetauchtes Quecksilberthermometer zerbrach. Es zeigte sich, daß der Prozeß durch das

entstandene Quecksilbersulfat in hohem Maße beschleunigt wurde, und auch bei anderen ähnlichen Reaktionen hat es sich wirksam erwiesen.

Die wichtigsten Katalysatoren sind Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen, Hefefermente, fein verteiltes Platin, Nickel, Eisen, ferner Aluminiumchlorid, Grignards magnesiumhaltiges Reagens für organische Synthesen und die im Verdauungskanal der Tiere vorkommenden proteolytischen Fermente des Verdauungsprozesses.

Eine merkwürdige Wirkung hat auch der Wasserdampf in vielen Fällen, wenn er auch in nur äußerst geringer Menge anwesend ist. Bekanntlich explodiert eine Mischung von äquivalenten Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, wenn man sie bis ungefähr 600 ° C erhitzt. Dazu ist aber das Vorhandensein einer Spur Feuchtigkeit Bedingung. Wird diese durch längere Behandlung mit Phosphorpentoxyd weggebracht, so kann man die Mischung bis auf 1000 ° C erhitzen, ohne das sie explodiert. Die Engländer Dixon und Baker haben eine große Anzahl ähnlicher Katalysen durch Wasserdampf untersucht. Ein in der Industrie vorkommender Fall dieser Art ist die Darstellung von Chlorkalk aus gelöschtem Kalk und Chlor, wobei die Anwesenheit einer geringen Menge von Feuchtigkeit erforderlich ist.

Die industrielle Chemie hat erst seit einer verhältnismäßig kurzen Zeit angefangen, die Katalyse zielbewußt zu benutzen, aber die katalytischen Methoden haben trotzdem schon eine weite Verbreitung in der Praxis gefunden. Man darf mit Recht annehmen, daß die Katalyse der Menschheit noch viel größere Dienste leisten wird als sie es bis jetzt schon getan hat.

12. Kapitel.

Farbstoffe, Riechstoffe und Arzneimittel.

Bis zum Schlusse des achtzehnten Jahrhunderts hat sich die chemische Industrie nur langsam entwickelt. Von da an nahm sie einen großen Aufschwung und es war namentlich England, das bald eine leitende Stellung auf diesem für die Kultur so wichtigen Felde einnahm. Die hauptsächlichsten Erzeugnisse waren früher Metalle, Seife und einige Farbstoffe, besonders Indigo, Krapp und die Luxusfarbe, der Purpur. Die Menschen kleideten sich zu allererst in Tierfelle, dann in größtenteils aus tierischen Stoffen verfertigte Kleider, hauptsächlich Leder, Wolle, mitunter Seide und Linnen. Man kannte das Bleichen in Sonne und Feuchtigkeit, und das Gerben, wozu man Alaun gebrauchte. Zum Färben mit Krapp verwandte man Eisenvitriol und Alaun. Die Seife wurde unter Anwendung von Holzasche oder von Asche aus Seepflanzen und, in den ältesten Zeiten, von den Auswitterungen von Salzseen bereitet.

Die erzeugten Mengen dieser nützlichen Dinge waren nach unseren jetzigen Begriffen verschwindend gering, und wir können uns daraus eine Vorstellung machen, wie dürftig unsere Voreltern lebten. Chemikalien waren in äußerst geringen Mengen vorhanden. Am Schlusse des Mittelalters, da man anfing das Pulver zu Kriegszwecken zu gebrauchen, trat eine kleine Veränderung in diesen beschränkten Verhältnissen ein. Das Pulver war gewiß schon in dem „Griechischen Feuer“ enthalten, dessen man sich im Jahre 673

bei der Verteidigung Konstantinopels gegen den Angriff durch die Flotte der Sarazenen bedient haben soll. Zu diesem Griechischen Feuer brauchte man Kohle, Schwefel und Salpeter nach einer Vorschrift, die als Staatsgeheimnis verwahrt wurde. Kohle erhielt man aus Holz, und Schwefel fand man in Menge auf Sizilien, es galt nur noch den nötigen Salpeter zu beschaffen. In südlichen Ländern, wie in Ägypten und in Indien, wittert Kalisalpeter aus stark humushaltigem Boden aus. Dieser wurde gesammelt und umkristallisiert und war, nach Gebers Angaben (wahrscheinlich 702—765) bereits ein Handelsartikel. Infolge des wachsenden Bedarfs suchte man den natürlichen Vorgang nachzuahmen. Man legte „Salpeter-Plantagen" an, indem man stickstoffhaltige Abfälle aus Schlächtereien u. dgl. m. mit Erde, Asche, Kalk mengte und der Zersetzung überließ, wobei Bakterien die Nitratbildung besorgten. In Viehhöfen und Ställen bildet sich Salpeter aus Düngerresten. Dieser wurde von Salpetersiedern, welche die Erde mit Wasser auslaugten und die Lauge eindampften, bis der Salpeter auskristallisierte, gewonnen. Diese Leute, die ihr Beruf von einem Gehöft zum anderen führten, hatten zu Zeiten, besonders unter den Bauern des südlichen Schwarzwaldes politischen Einfluß. So entstand im Holzenwald unter Führung des Salpetersieders Albiez eine politische Genossenschaft, die „Salpeterer", die sich von der Zinspflicht gegen die Äbte von St. Blasien zu befreien suchten (1727). Doch wurde dieser Aufstand ebenso wie drei spätere Erhebungen durch österreichisches Militär bald niedergeschlagen. Später bekam die Bewegung mehr religiösen Charakter. Sie hielt sich bis in das 19. Jahrhundert hinein, noch 1830 bereiteten die „Salpeterer" durch ihre Widersätzlichkeit der badischen Regierung große Schwierigkeiten.

Ungefähr im Jahre 1825 fing man an, den Salpeter aus Chile zu holen, und dadurch wurde bald die Salpetererde ver-

drängt. Aus dem Salpeter wurde durch Glühen mit Alaun oder mit Eisenvitriol Salpetersäure gemacht. Sie hieß „Scheidewasser", weil man mit ihrer Hilfe Gold von Silber scheiden konnte, und war für das Münzwesen darum von großem Wert.

Im 18. Jahrhundert hob sich die materielle Kultur rasch, besonders in Frankreich und in England, und der Bedarf an Soda, die zur Glas- und Seifenbereitung nötig ist, wurde sehr dringend. Da schrieb die französische Akademie der Wissenschaften einen recht hohen Preis für die Angabe einer Methode, Soda aus Kochsalz herzustellen, aus. Der Arzt Leblanc (1742—1806) löste diese Aufgabe und 1793 wurde eine Sodafabrik errichtet. Während der Revolutionszeit wurde diese jedoch vom „Wohlfahrtausschuß" beschlagnahmt und die Sodaindustrie in Frankreich lahmgelegt. Sie ging nach England hinüber, wo die erste Sodafabrik von Muspratt 1824 gegründet wurde. Leblanc starb 1806 im Elend in einem Armenhause.

Um diese Zeit trat ein neuer Faktor auf, der für die chemische Industrie von größerer Bedeutung war als irgendein anderer, nämlich der wachsende Gebrauch der Baumwolle. Dieser wichtigste aller Webstoffe ist in Indien seit Urzeiten angebaut und zur Herstellung von Geweben benutzt worden. Infolge des Feldzuges Alexander des Großen verbreitete sich der Anbau über Griechenland allmählich über alle Mittelmeerländer. In West-Europa wurden Baumwollspinnereien zuerst in Holland und später in England angelegt, und am Schlusse des 18. Jahrhunderts stand die Baumwollindustrie in hoher Blüte und wurde in höchstem Maße durch die Baumwollkultur in Amerika gefördert (ungefähr 1783). Keine Industrie hat so außerordentliche ökonomische, soziale und politische Umwälzungen bewirkt wie die Baumwollindustrie. Diese Industrie verlangte bis dahin ungekannte Mengen von Schwefelsäure, Soda und Chlorkalk zum Bleichen, Färben und Drucken der baumwollenen

Waren. Den Schwefelsäurebedarf lieferte der neue Bleikammerprozeß den Sodabedarf das Verfahren von Leblanc, das auch die Salzsäure hergab, die zuerst ein höchst lästiges und schädliches Nebenprodukt war, aber bald zur Chlorkalkfabrikation verwandt wurde. In dieser Zeit ist auch die Gasbeleuchtung eingeführt worden, bei der man als Nebenprodukt den übelriechenden Steinkohlenteer erhält, der anfangs weggeworfen wurde, dessen Wert aber von dem deutschen Chemiker Runge in Berlin zuerst erkannt wurde (1834). Er wies den Anilin-, Phenol- und Pyrrolgehalt dieser unangenehmen Masse nach. A. W. Hofmann fand darin das 1825 von Faraday im Leuchtgas entdeckte, so wertvolle Benzol und Perkin war der erste, der 1856 einen Farbstoff, das Mauveïn, aus dem Steinkohlenteer darstellte.

Infolge der herrschenden Stellung Englands in der Baumwollindustrie, entwickelte sich daselbst eine mächtige chemische Großindustrie in der Erzeugung von Schwefelsäure, Soda und Chlorkalk, und dieses Land behielt seine Überlegenheit darin, auf die sein nationaler Wohlstand gegründet war, bis zu Ende des vorigen Jahrhunderts, da das Solvayverfahren aufkam und auch die elektrolytische Darstellung von Soda und Chlor die alte große Chemikalienindustrie vollständig zu ruinieren drohte. Die Vernachlässigung der Teerprodukte durch England gab in Deutschland den Anstoß zu dessen weltbeherrschender Teerfarbenindustrie.

Im Sodaprozeß von Leblanc wird zunächst die Salzsäure HCl, aus dem Kochsalz (NaCl) durch Schwefelsäure ausgetrieben. Es bildet sich hierbei Natriumsulfat Na_2SO_4. Hierbei muß die Mischung in Öfen erhitzt werden, da sonst kein neutrales Natriumsulfat, sondern das saure Salz $NaHSO_4$ erhalten werden würde, das mitten zwischen der Schwefelsäure und dem neutralen Natriumsulfat steht. Um nun Soda zu erhalten, muß das Schwefelsäure-Ion im Sulfat durch das Kohlensäure-Ion CO_3 ersetzt werden. Das wird nun dadurch

erreicht, daß man das am häufigsten vorkommende Kohlensäuresalz, den Kalkstein oder die Kreide $CaCO_3$, mit dem Natriumsulfat unter Beigabe der halben Menge Kohle glüht. Von der Kohle wird das hierbei entstehende Kalziumsulfat $CaSO_4$, Gips, zu Schwefelkalzium CaS reduziert, das neben der Soda verbleibt, während Kohlenoxydgas entweicht. Die Schmelze wird aus dem Ofen gezogen und nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt. Das Schwefelkalzium, das in Gegenwart von freiem Kalk sehr wenig löslich ist, bleibt als Rückstand zurück. Die bei der Herstellung des Natriumsulfats entstehende Salzsäure wird in Wasser aufgenommen, um danach mit Braunstein, MnO_2, Chlor zu geben, das mit gelöschtem Kalk, CaO_2H_2, Chlorkalk gibt (vgl. S. 69). Es ist nun diese Verwendungsmöglichkeit der früher verabscheuten Salzsäure, die das Verfahren von Leblanc in dem schweren Kampfe gegen dasjenige von Solvay noch aushalten läßt. Viele alte Sodafabriken haben aber doch aufgehört, Soda zu machen, anstatt dieser wird jetzt das Natriumsulfat, Glaubersalz in gewöhnlichem Leben genannt, in der Glasfabrikation und die Salzsäure zum Chlorkalk verwandt. Denn der Verbrauch dieses Bleichmittels ist infolge der so sehr angewachsenen Zellulose- und Papierindustrie ganz bedeutend gestiegen.

Das Solvay-Verfahren arbeitet in folgender Weise: Zunächst wird eine äquivalente Menge Ammoniak in eine gesättigte Kochsalzlösung eingeleitet. — Diese Kochsalzlösung wird so gewonnen, daß man in den Gegenden, in denen Kochsalzlager vorhanden sind, Wasser in die letzteren hinunterfließen läßt und die dadurch entstehende Lösung des Salzes wieder heraufpumpt. — Darauf wird die Lösung mit Kohlensäure (aus Kalköfen und Verbrennungsgasen) übersättigt. Dadurch bildet sich saures Natriumkarbonat $NaHCO_3$, das sich ausscheidet, und Salmiak NH_4Cl, der in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Aus dieser Flüssigkeit wird

das Ammoniak wieder gewonnen, indem man sie mit Kalkmilch CaO_2H_2 behandelt. Das saure Natriumkarbonat wird erhitzt. Dabei gehen Kohlensäure und Wasser fort und es verbleibt neutrales Karbonat, d. h. Soda. Die Kohlensäure wird wieder verwandt und in die ammoniakalische Salzlösung eingeleitet. Das Ergebnis des ganzen Vorganges ist schließlich, daß Kalkhydrat CaO_2H_2, Kohlensäure CO_2 und Chlornatrium 2 NaCl sich umsetzen zu Soda Na_2CO_3, und dem nahezu wertlosen Salze Chlorkalzium, wofür sich noch keine belangreiche Verwendung gefunden hat. Ein geringer Teil dient, nachdem er entwässert ist, als Trockenmittel; die Hauptmenge läuft in die Flüsse. Man bedient sich des Umwegs über die Behandlung des Salzes mit Ammoniak und Kohlensäure, weil das hierbei entstehende saure Natriumkarbonat — auch Natriumbikarbonat genannt — als in Wasser schwer löslich, sich aus der Lösung frei von den Beimengungen abscheidet. Die Soda ist viel zu leicht löslich, bei 30° C etwa $3^1/_2$mal so leicht als das Bikarbonat, um in einem ähnlichen Verfahren direkt dargestellt werden zu können. Das Solvay-Verfahren, das seit 1865 besteht, arbeitet mit äußerst billigem Material, besonders an Orten, wo Salzlager sich befinden, und es hat darum seine natürliche Heimstätte in Deutschland gefunden, aber es ist auch in anderen Kulturländern, seiner Billigkeit wegen, in Aufnahme gekommen. In Ländern mit billiger Wasserkraft würde die elektrolytische Darstellung der Soda aus Natronlauge und Kohlensäure (S. 239) mit dem Solvay-Verfahren konkurrieren können, und zwar um so mehr, als dabei auch Chlor erhalten wird, und zwar direkt, ohne Mithilfe von Braunstein.

Auf jeden Fall sprechen die Tatsachen dafür, daß die Farbstofferzeugung infolge ihrer großen Wichtigkeit für die Versorgung der Textilindustrie mit Farbstoffen, in hohem Grade zu der mächtigen Entwicklung der allgemeinen Groß-

industrie beigetragen hat. Mit der Einführung des Solvayverfahrens und des Kontaktverfahrens für die Schwefelsäure, insbesondere aber auch infolge der Aufnahme der an Möglichkeiten so reichen Teerfarbenindustrie erhielt Deutschland die Vormachtstellung in der chemischen Groß-Industrie, während England in den Hintergrund gedrängt wurde. Im Jahre 1910 wurden in der Welt 2 Millionen t Soda produziert; davon kamen 700000 auf England, 400000 auf Deutschland, 250000 auf die Vereinigten Staaten und 200000 auf Frankreich, während die 5 Millionen t betragende Weltproduktion an Schwefelsäure sich auf diese vier Staaten wie folgt verteilte: England 1000000, Deutschland 1250000, Vereinigte Staaten 1200000 und Frankreich 500000 t. Der Weltverbrauch von Salpeter betrug 2300000 t, davon kamen auf England 93000, Deutschland 786000, Vereinigte Staaten 523000 und Frankreich 337000 t. Im ganzen genommen hatten also Deutschland und die Vereinigten Staaten England im Jahre 1910 in der chemischen Industrie schon überholt. Jetzt, nach dem Kriege hofft man in den Vereinigten Staaten die herrschende Stellung auf diesem Gebiete sowohl wie auf dem der Metallindustrie zu erringen.

Es ist von höchstem Interesse zu betrachten, wie Deutschland sich die Alleinherrschaft in der Erzeugung vom Krappfarbstoff und Indigo erwarb, welche Stoffe schon im Mittelalter den prachtvollen orientalischen Teppichen und Zeugen den Glanz verliehen haben. Das Rohmaterial für die künstliche Herstellung dieser Farbstoffe ist der Steinkohlenteer. Die in demselben enthaltenen wichtigsten, sog. aromatischen Verbindungen sind: Benzol und Toluol 3 v. H., Phenol 1 v. H., Naphthalin 5 v. H., Anthrazen 0,5 v. H., alles in Durchschnittszahlen, denn die Zusammensetzung des Teeres schwankt mit der Beschaffenheit der Steinkohle, aus der er erhalten wird. Im ganzen ist die Gesamtmenge dieser Stoffe etwa $^1/_2$ v. H. der verarbeiteten Steinkohle.

Schon im Jahre 1868 glückte es zwei deutschen Chemikern, Gräbe und Liebermann, den wichtigen Krappfarbstoff, das Alizarin, aus dem nach der Formel $C_{14}H_{10}$ zusammengesetzten Anthrazen darzustellen. Durch Oxydation dieses letzteren erhält man den, Anthrachinon genannten Körper $C_{14}H_8O_2$. Zwei Sauerstoffatome sind in das Anthrazen eingetreten und zwei Wasserstoffatome daraus entfernt worden. Wird das Anthrachinon mit Schwefelsäure behandelt und dann weiter oxydiert, so treten abermals zwei Sauerstoffatome in das Molekül und es entsteht das Alizarin $C_{14}H_8O_4$, derselbe Körper, der den Farbstoff des Krapps bildet. Während im Jahre 1870 und 1877 750 t Alizarin aus dem Krapp gewonnen wurden, betrug die Menge des künstlichen Alizarins 1873 100 t, 1884 1350 t und 1900 2000 t. Die weiten Strecken in den Mittelmeergebieten, besonders in Frankreich in der Gegend von Avignon, die bis dahin den lohnenden Anbau von Krapp betrieben hatten, waren gezwungen, diesen Anbau aufzugeben und, selbstverständlich unter großen Einbußen, zu anderen Kulturen überzugehen. Aber von einem anderen Standpunkt aus betrachtet, muß dies als ein Vorteil angesehen werden, da diese fruchtbaren Strecken der Erzeugung von Brotgetreide wieder zurückgegeben waren.

Noch größere wirtschaftliche Interessen sind mit der künstlichen Darstellung des Indigos verknüpft. Dieser wichtigste von allen Farbstoffen ist schon im grauen Altertum von den Ägyptern, Phöniziern und Griechen angewandt worden. Er kann aus verschiedenen Pflanzen gewonnen werden, die wichtigste darunter ist die Indigofera tinctoria, die aus Ostindien stammt, aber sich durch Anbau über große Teile der Tropen sowohl in Asien als auch in Afrika und Süd-Amerika verbreitet hat. Eine zweite Indigopflanze, die Isatis tinctoria, der Waid, der mehr abgehärtet ist, findet sich noch so nördlich wie an Schwedens Ostseeküste bis

nach Gävle hinauf. In alten Zeiten wurde er, besonders im 14. Jahrhundert, in Frankreich und in Deutschland stark angebaut, der Anbau ging aber bedeutend zurück, seit man anfing den Indigo aus Ostindien einzuführen. Sicherlich haben unsere Vorväter schon vor einer sehr langen Zeit diese Pflanzen zum Blaufärben benutzt. Die Indigoerzeugung war für Indien und folglich auch für England eine Hauptquelle des Einkommens. 1897 belief sich der Wert der Indigoproduktion auf 80 Millionen Goldmark, entsprechend 6 Millionen Kilogramm reinen Indigos, und 90 Proz. davon kamen auf Britisch-Indien.

Im Jahre 1880 gelang es dem berühmten deutschen Chemiker Adolf Baeyer, den Indigo aus Naphthalin synthetisch darzustellen, es dauerte jedoch bis 1897, ehe es gelang, ihn ökonomisch so zu gewinnen, daß er mit dem natürlichen Produkte konkurrieren konnte. Die zu diesem Zweck aufgewandten Arbeiten haben ungefähr 20 Millionen Goldmark gekostet. Sie sind hauptsächlich von dem wissenschaftlichen Stabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgeführt worden. Das Naphthalin wird zunächst in Phtalsäure verwandelt (S. 263), indem man es mit Schwefelsäure erhitzt. Hierbei hat ein Zufall, nämlich ein zerbrochenes Thermometer, zu der Entdeckung eines Katalysators, Quecksilbersulfat, geführt, der es ermöglicht hat, diesen Prozeß ökonomisch durchzuführen. Von da müssen noch sechs Etappen überwunden werden, bevor man zur Schlußoperation kommt. Bei dieser Oxydation gehen große Mengen schweflige Säure fort, die aus der angewandten Schwefelsäure durch Abgabe von einem Atom Sauerstoff entsteht. Um aus dieser schwefligen Säure wieder Schwefelsäure zu erhalten, bedient man sich der von Winkler erfundenen Kontaktmethode. Es werden weiter große Mengen Chlor benötigt und dazu wurde die Elektrolyse des Chlorkaliums eingeführt.

Aus all dem geht hervor, welche unvergleichlich hohe Intelligenz und ausharrende Arbeit zur Lösung dieses Problems gehörte. Aber der Erfolg war dem entsprechend. Die Indigoeinfuhr sank in Deutschland von einem Werte von 20,7 Millionen Goldmark im Jahre 1896 auf 450 000 Goldmark im Jahre 1911, während die gleichzeitige Ausfuhr von 6,3 auf 41,8 Millionen gestiegen war, obwohl der Preis auf weniger als ein Fünftel des ursprünglichen zurückgegangen war. Gleichzeitig sank der Wert des Exportes aus Britisch-Indien von 72 auf 4,5 Millionen Goldmark. Die Fläche der Indigoplantagen in Indien betrug 1897 nicht weniger als 600 000 Hektar.

Es möge hier noch eingeschaltet werden, daß es einem deutschen Forscher, Paul Friedländer, gelungen ist, nachzuweisen, daß der Purpur der Antike ein Indigoderivat, Dibromindigo, ist, das schon früher dargestellt worden war, aber die Aufmerksamkeit nicht auf sich gelenkt hatte. Friedländer extrahierte den Farbstoff aus 12 000 Schnecken der Art Murex brandaris, die nach der Beschreibung des Plinius mit der Purpurschnecke der Alten übereinstimmt. Er erhielt aus dieser Menge nur $1^1/_2$ g. Man kann sich also vorstellen, wie kostbar dieser Farbstoff gewesen ist. Man kann einen Preis von 45 000 Goldmark für das Kilogramm berechnen und das Färben eines Königsmantels wird viele Tausende gekostet haben. Es war ein königliches Vorrecht, diese Farbe zu tragen, deren Herrlichkeit in den blühendsten Worten von den antiken Sängern gepriesen wurde. Jetzt könnte selbst der Ärmste sich mit Purpur gefärbte Kleider gönnen, aber das würde ihm gar nicht einfallen, da diese Farbe an Glanz und Schönheit weit hinter einer großen Anzahl jetziger Farben zurücksteht. Der Begehr nach Purpur wird ohne Zweifel nur durch dessen Kostbarkeit erregt worden sein. Man hat mannigfache Beweise dafür, daß man in den Zeiten, die wegen ihres klassischen Geschmacks so hoch

gepriesen werden, hauptsächlich nur auf den hohen Geldwert sah, den die Dinge hatten. Man hatte allem Anschein nach dieselbe Auffassung wie die Emporkömmlinge in unseren Tagen.

Dadurch, daß er die im Indigo enthaltenen Stickstoffatome gegen Schwefel vertauschte, erhielt Friedländer das Schwefelindigorot, einen prachtvollen roten Farbstoff. Ein anderes, diesem verwandtes Derivat wird Thioindigo-Scharlach nach seiner Farbe benannt.

Bei seinen Versuchen, dem Indigo analoge Farbstoffe aus Anthrazen darzustellen, erhielt Bohn 1901 eine neue Klasse von Farben, die als Indanthrene bezeichnet werden. Unter diesen befindet sich ein dem Indigo gleichender blauer Farbstoff, der sich vor diesem aber sowohl durch Schönheit wie auch vor allem dadurch auszeichnet, daß er vom Licht gar nicht gebleicht wird. Man kann sagen, daß er vollkommen lichtecht ist.

Ebenso gelang es Rob. Schmidt infolge eines Zufalls, eine Reihe von vollkommen lichtechten, Algolfarben genannten, Farbstoffen aus dem Amidoanthrachinon darzustellen. Sie werden gleich den Indanthrenen in allen möglichen Nüancen erhalten. Den Fabriken, die sich mit der Darstellung der 1869 von Peter Grieß entdeckten, sog. Diazofarbstoffe befaßten, gelang es eine, Benzolichtfarben genannte, Gruppe von Farbstoffen zu entdecken, die, wenn auch nicht vollkommen lichtecht, doch auch höchst wertvoll sind und die älteren früher so geschätzten Benzidinfarben wesentlich übertreffen.

Die ältesten Teerfarben, wie das 1856 von Perkin entdeckte Mauvein und das von dem Franzosen Verguin 1859 entdeckte Fuchsin, das anfänglich so viel angewandt wurde, sowie auch dessen nächste Nachfolger sind gewiß in Hinsicht auf Glanz und Reinheit der Farbe den alten natürlichen Farben von gleicher Nüance in hohem Maße überlegen ge-

wesen, aber sie waren wenig lichtbeständig. Diesem Übelstand ist bei einigen neueren Farben so gut wie vollständig abgeholfen, die die entsprechenden natürlichen Farben von gleicher Nüance sowohl an Glanz wie an Echtheit übertreffen. Durch Austausch gewisser, in den Farbstoffen enthaltener Bestandteile gegen verschiedene andere Stoffe läßt sich der Farbenton in fast unbeschränkter Mannigfaltigkeit verändern, und zwar in bestimmter, vorher berechenbarer Richtung, entweder von Rot über Orange zu Gelb, Grün, Blau, Violett oder in der entgegengesetzten Reihenfolge. Man kennt jetzt ungefähr 2000 verschiedene Teerfarbstoffe und hat unter ihnen die Auswahl für jeden Zweck, nicht bloß in bezug auf Lichtechtheit, sondern auch in Rücksicht auf Waschechtheit, Farbenton und Farbenpracht. Es erscheint darum sonderbar, daß gerade jetzt eine Bewegung in Künstlerkreisen entstanden ist, die darauf hinzielt, von den Teerfarben abzugehen und sich wieder den natürlichen Farbstoffen zuzuwenden, die gegen jene so sehr zurückstehen. Man erinnert sich vielleicht an manche Enttäuschungen, die der Mangel an Echtheit bei den ältesten Teerfarben gebracht hat, und hat wahrscheinlich keine Ahnung von all den großen Möglichkeiten, die die neueren Erzeugnisse auf diesem Gebiete zu schaffen vermögen. Darum wird diese Bewegung sicherlich nur ein kurzes Leben haben.

Auf jeden Fall darf man wohl die Darstellung der prachtvollsten Farben in allen Schattierungen des Spektrums aus dem schmutzigen, übelriechenden Steinkohlenteer als einen hohen Triumph der modernen Wissenschaft betrachten, die uns Farben geschenkt hat, herrlicher als die Farben der Lilien auf dem Felde.

Es sei hier noch erwähnt, daß die am stärksten fluoreszierenden Stoffe ebenfalls zu der Gruppe der Teerfarben gehören. Wegen dieser Eigenschaft hat einer dieser Stoffe

den Namen Fluoreszein erhalten. Man erhält dieselbe aus dem Resorzin, einem verhältnismäßig einfach zusammengesetzten Stoffe, $C_6H_4(OH)_2$, das dem Phenol und der Phtalsäure nahe verwandt ist. Das Fluoreszein ist, wie das Phenol, eine Säure. Seine Alkalisalze besitzen eine intensiv grüngelbe Farbe. Es bildet das Ausgangsmaterial für eine Gruppe starkfärbender und fluoreszierender Stoffe, von welchen das Bromderivat, Tetrabromfluoreszein hier genannt sein möge. Dieses ist eine stärkere Säure als die Muttersubstanz und gibt Alkalisalze von außerordentlicher Färbkraft. Das Kaliumsalz ist das Eosin, es wird in wässeriger Lösung zur Erzeugung einer prachtvollen rosenroten Färbung auf Wolle und Seide angewandt.

Man verwendet das Fluoreszein wegen seiner großen Färbkraft zum Nachweis von Zusammenhängen unterirdischer Wasserläufe. Folgendes als Beispiel hierfür. Aus der Donau verschwindet zwischen Immendingen und Möhringen im Schwäbischen Jura ein Teil ihres Wassers in ihrem dortigen porösen Kalksteinbette. Man vermutete, daß dieses Wasser, 11 km südlich von da entfernt, bei dem Orte Aach, wo ein unterirdischer Fluß hervortritt, der sich in den Bodensee ergießt, wieder zutage tritt. Man goß nun eine Fluoreszeinlösung in die Donau, dort, wo ihr Wasser zwischen dem Gestein versank, und sah bald darauf das gefärbte Wasser bei Aach austreten, wodurch der vermutete Zusammenhang bewiesen wurde.

Der kürzlich verstorbene berühmte deutsche Chemiker Emil Fischer, der sich wohl um die Entwicklung der organischen Chemie mehr Verdienste erworben hat als irgendeiner seiner Zeitgenossen, hatte einst auch mit Fluoreszein gearbeitet. Als er nun zu dieser Zeit eines Tages in das Schwimmbassin einer Badeanstalt gesprungen war, hörte er die Badegäste aufgeregt sich beklagen, daß das Wasser so schmutzig geworden sei, es hatte nämlich eine kräftige gelb-

grüne Färbung bekommen. Fischer vermutete gleich, daß er unversehens etwas Fluoreszein an sich mitgeschleppt habe, enthielt sich aber jeder wissenschaftlichen Erklärung und zog es vor, so schnell als möglich wieder zu seinem Laboratorium zurückzukehren.

Dem Fluoreszein nahe verwandt ist das allen Chemikern wohlbekannte, von ihnen als „Indikator" zum Nachweis eines Säuregehalts in einer wässerigen Lösung benutzte Phenolphthalein. Wie schon gesagt, ist eine wässerige Lösung sauer, wenn mehr Wasserstoff-Ionen als Hydroxyl-Ionen in ihr enthalten sind. Nun ist das Phenolphthalein farblos, seine Alkalisalze jedoch färben die Lösung schön karmesinrot. Setzt man nun dem Wasser eine Spur einer starken Säure zu, z. B. Salzsäure, sagen wir soviel, daß eine zehntausendstel normale Lösung entsteht, so ist die Konzentration der Wasserstoff-Ionen 0,0001 oder 10^{-4}, wie die Mathematiker, die gern die vielen Nullen vermeiden, schreiben. Fügt man nun einen Tropfen alkoholischer Lösung von Phenolphthalein hinzu, so fällt dasselbe, da es in Wasser sehr wenig löslich ist, aus und wird wegen seiner Farblosigkeit kaum wahrnehmbar. Tropft man nun eine Lösung eines Alkalis, z. B. Natronlauge, hinein, die eine bestimmte Normalität besitzt, so tritt bei einem bestimmten Punkte ein plötzlicher Umschlag der Farbe ins Karmesinrote ein, und zwar bei dem Punkte, wo die alkalische Lösung geradezu genügt, die in der Lösung enthaltene Säure zu neutralisieren, also gerade da, wo die hinzugefügte Alkalimenge dieser Säuremenge äquivalent ist. Man kann also, wenn man sich zum Eintropfen der Natronlauge eines genau eingeteilten Meßrohrs, einer sog. Bürette, bedient, den Neutralisationspunkt genau bestimmen. Aus elektrometrischen Messungen, die man auf Grund der von Nernst aus der Dissoziationstheorie abgeleiteten Theorie des Konzentrationselementes ausgeführt hat, ist gefunden worden, daß die Karmesinfärbung eintritt, wenn

die Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf 8.10^{-10} gesunken ist.

Man kann mit Hilfe des Phenolphthaleins somit feststellen, ob die Wasserstoff-Ionen-Konzentration einer Lösung größer oder kleiner ist als 8.10^{-10}. Mit Hilfe eines anderen Stoffes, der den Farbenumschlag bei einer anderen Konzentration der Wasserstoffionen bewirkt, läßt sich ermitteln, ob diese Konzentration über oder unter einem anderen Grenzwert liegt, der gerade für diesen anderen Stoff charakteristisch ist. Man hat eine Reihenfolge von Farbstoffen aufgestellt, die die Wasserstoffionen-Konzentration in wässerigen Lösungen in bestimmten Intervallen anzeigen. Auf diese Weise, um die der Däne P. L. M. Sörensen sich die größten Verdienste erworben hat, kann man weit bequemer als durch elektrometrische Bestimmungen die Wasserstoffionen-Konzentration in Lösungen ermitteln, insofern diese nicht zu sehr gefärbt sind. In solchen Fällen, die glücklicherweise selten vorkommen, muß man sie mit Kohle entfärben oder auf die elektrometrische Methode zurückgreifen. Indikatoren aus Pflanzenfarben, zuerst Auszüge aus Veilchenblüten, dann Lakmus, sind von den Chemikern seit dem 17. Jahrhundert angewandt worden.

Man kann nun fragen: Was hat man davon, daß man die Wasserstoffionen-Konzentration der Lösungen kennt? Darauf ist zu antworten: Man hat gefunden, daß alle Lebensvorgänge in hohem Maße von der Wasserstoffionen-Konzentration beeinflußt werden, ebenso wie der Wirkungsgrad der Fermente, der bei einer bestimmten Wasserstoffionen-Konzentration sein Optimum hat Die Bakterien und die Gärungspilze, die eine so große Bedeutung in unserem täglichen Leben haben, gedeihen am besten und wirken darum am kräftigsten bei einer für eine jede Art spezifischen Wasserstoffionen-Konzentration. Die Verdauungskraft des Fermentes im Magensack hat ebenfalls ihr Optimum bei einer

bestimmten, durch den Salzsäuregehalt des Magensaftes gegebenen Wasserstoffionen-Konzentration, deren Veränderungen die Verdauung stören und die Gesundheit schädigen können. Auch in den körperlichen Flüssigkeiten und in den Absonderungen der Drüsen, in der Lymphe und besonders im Blute muß ein bestimmtes charakteristisches Maß der Wasserstoffionen-Konzentration bestehen, wenn der Chemismus des Lebens seinen ungestörten Verlauf nehmen soll. Das Vorhandensein von Salzen gewisser schwacher Säuren, besonders von Phosphaten und Karbonaten, wie auch der amphoteren Eiweißstoffe in den Flüssigkeiten des Körpers wirkt hier regelnd und stabilisierend. Die ganze lebendige Natur wird von der Wasserstoffionen-Konzentration geregelt. Gesundheit und Krankheit, Leben und Tod werden von ihr beherrscht. Und darum ist es gewiß, daß diese gewöhnlich wenig dauerhaften Farbstoffe, die als Indikatoren dienen, der Menschheit, um mit Alfred Nobels Worten zu sprechen, mehr Nutzen bringen, als die Pracht der Teerfarben an unseren Kleidern und in unserer Umgebung. Und trotzdem hat nur eine geringe Anzahl von Forschern die Bedeutung der Wasserstoffionen-Konzentration erkannt, während die große Mehrheit der Menschen, obgleich ganz instinktiv und unbewußt, in ihrem Gefühl von der Farbenpracht beherrscht wird, die wir durch die Teerfarben zu meistern vermögen.

Die Fabrikation dieser Farben und die damit verbundenen Industrien haben einen wesentlichen Einfluß auf den Handel und die Wirtschaft der Staaten. Sie haben Veranlassung zu diplomatischen und wirtschaftlichen Abmachungen und Intrigen gegeben und sind die auslösenden Kräfte von nationalen Verstimmungen und Rüstungen gewesen. Das ist wohl der beste Beweis, wie tief das ästhetische Bedürfnis im Menschen wurzelt. Auch dieses Bedürfnis ist ganz primärer Natur. Es tritt schon sehr deutlich bei Tieren hervor. Schon das vor 25 000 Jahren lebende Magdalenenvolk

schmückte seine Höhlenwohnungen mit prächtigen Wandmalereien und schminkte sich zu Kriegs- und Hochzeitstänzen mit Farbstoffen, die man auf ihren Wohnstätten gefunden hat.

Ein weiteres ästhetisches Bedürfnis wird von den Riechstoffen befriedigt. Auch diese hat die organische Chemie ganz außerordentlich vervollkommnet. Die wichtigsten natürlichen Riechstoffe sind in den Blumen enthalten, deren Duft mittels Wasserdampf abdestilliert und so konzentriert werden kann. Auch in anderen Pflanzenteilen kommen Riechstoffe vor; die meisten derselben gehören zu den Klassen der Terpene und der Kampferarten. Die Terpene werden aus Terpentin gewonnen, der gelben, harzigen Masse, die aus verletzten Nadelholzstämmen ausfließt. Durch Wasserdämpfe läßt sich aus ihr das Terpentinöl abtreiben, während ein Harz, Kolophonium genannt, zurückbleibt. Terpentinöl ist ein gutes Lösungsmittel, besonders auch für Harze, und dient daher zur Darstellung von Lacken und Firnissen. An Stelle von Terpentinöl kann man vielfach auch das billigere Tetralin als Lösungsmittel benutzen. Dieses wird nach einem von G. Schroeter ausgearbeiteten Verfahren durch Anlagerung von Wasserstoff an Naphthalin, einem Destillationsprodukt der Steinkohle, in sehr großem Maßstabe hergestellt. Als Ersatz für Petroleum wird es zur Beleuchtung, zum Anstrich von Motoren und für viele andere Zwecke verwendet.

Der deutsche Chemiker Wallach hat mehr als irgendein anderer zum Ausbau der Chemie der ätherischen Öle beigetragen und damit die Möglichkeiten zur synthetischen Darstellung derselben geschaffen. Mächtige Fabriken sind in Deutschland und anderwärts entstanden, eine der größten darunter ist die der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig. Im Jahre 1910 erreichte die Produktion in Deutschland auf diesem Gebiete den von den meisten unerwarteten

Wert von ungefähr 50 Millionen Goldmark jährlich. Viele wohlriechende Öle, wie das Rosenöl, werden aus Rosen, die in Miltitz auf einer Fläche von 35 ha angebaut werden, durch Destillation mit Wasser gewonnen. Andere werden künstlich dargestellt, so z. B. Fliederessenz aus Terpentinöl durch Umwandlung desselben in ein Terpeneol.

Viele Riechstoffe stammen vom Benzol und dessen Derivaten ab, die darum mit dem Namen „aromatische Verbindungen" bezeichnet werden. Sie kommen oft in den wohlriechenden Ölen mancher Pflanzen vor, aus denen sie früher gewonnen wurden. Jetzt werden sie immer mehr synthetisch dargestellt. Zu diesen gehören: Anetol aus dem Anisöl, Mentol aus dem Pfefferminzöl, und Tymol im Timianöl. Das Kumarin, der wohlriechende Stoff in den Melilotusarten, Asperula odorata, und in den Tonkabohnen, wird jetzt wohl nur synthetisch durch Erhitzen von Phenol mit Äpfelsäure dargestellt in Anwesenheit von konzentrierter H_2SO_4 oder $ZnCl_2$. Auch das Vanilin, das der herrliche Duftstoff der Vanille ist, wird aus dem Glukoside Koniferin, das in dem Kambialsaft der Nadelbäume enthalten ist, gewonnen. Zu diesen auf synthetischem Wege erzeugten Stoffen treten noch hinzu: das Heliotropin und das Ionon, die duftenden Stoffe des Heliotrops und des Veilchens, der Zimmtaldehyd aus dem Zimmtöl und Kassiaöl. Viele nachgemachte Riechstoffe sind Mischungen mehrerer Substanzen, so das künstliche Rosenöl, das Maiblumenöl und das Veilchenblütenöl. Manche Riechstoffe haben nichts mit den in der Natur vorkommenden ähnlichen Düften zu tun, sie werden nur eben dieser Ähnlichkeit wegen so nach ihnen genannt. Der Orchideenduft ist Amylsalizylat, das künstliche Bittermandelöl ist Nitrobenzol und wird zur Parfümierung der Seife benutzt. Einige wenige Riechstoffe werden aus den fetten Säuren hergestellt, so das Äthylazetat oder Essigäther, das Äthylbutyrat, Ananasessenz genannt, das Amylisovalerianat, ge-

nannt Apfelessenz, das Amylazetat, das unter dem Namen Birnenöl geht. Sie werden hauptsächlich als Aroma für Erfrischungsgetränke verwandt und in Konfituren und Kunstweinen.

Infolge ihrer künstlichen Darstellungsweise sind diese Artikel sehr stark verbilligt worden. Die Preise für Vanilin, Kumarin und Heliotropin, die im Jahre 1875 7000, 500 und 3000 Goldmark für das Kilogramm betrugen, sind bis auf 30, 25 und 10 Goldmark im Jahre 1911 gesunken.

Auch der Kampfer darf zu den Riechstoffen gerechnet werden. Der Firma Schering ist es gelungen, Japan-Kampfer aus Terpentinöl darzustellen. Das ist von ganz besonderer Bedeutung. Denn bis dahin hatten die Japaner das Monopol in diesem wichtigen Stoffe, welcher aus dem, besonders auf Formosa wachsenden Laurus Camphora durch Destillation extrahiert wird und sehr viel in der Industrie zur Zelluloidfabrikation und auch in der Medizin verwandt wird.

Seit Urzeiten haben alle Völker, auch die auf niedrigster Kulturstufe stehenden, die heilenden Wirkungen mancher Pflanzen erkannt und letztere entweder im Naturzustande oder in Zubereitungen zur Milderung oder Heilung von Krankheiten angewandt. Die pharmazeutische Chemie übernahm diese Zubereitungen aus dem Pflanzen- und Tierreich und fügte noch Präparate unorganischen Ursprungs hinzu. Gegenwärtig sucht man diese Drogen immer mehr durch reine synthetische Präparate zu ersetzen, deren Zusammensetzung vollständig bekannt ist.

Schon 1831 hat der Franzose E. Soubeiran das geschätzte Schlaf- und Betäubungsmittel Chloroform, $CHCl_3$, durch Destillation von Alkohol mit Chlorkalk dargestellt. Etwas später, im selben Jahre, fand Liebig denselben Stoff als Destillationsprodukt von Azeton mit Chlorkalk.

Im Jahre 1010 erwähnt der arabische Arzt Abi ben Isa, daß Anästhetika, d. h. betäubende Mittel gebraucht würden, um die Schmerzen bei Augenoperationen zu lindern. Wahrscheinlich enthielten diese Mittel Präparate aus der schon in grauer Vorzeit angewandten und im ersten Buch Mose erwähnten Zauberwurzel Mandragora (Alraun) und auch aus dem von Homer in der Ilias erwähnten, dem Schlafgotte Morpheus geweihten Narkotikum Opium. Im Jahre 1150 erwähnt Nikolaus, der Vorsteher der Medizinischen Schule in Salerno, die Inhalation narkotischer Dämpfe in seinem Antidotarium, das als die erste europäische Pharmakopie betrachtet werden kann. Die betreffenden Mittel wurden bei Operationen angewandt. Im Jahre 1844 nahm Wells die erste Narkotisierung mit dem von Priestley entdeckten Lustgase (Stickstoffoxydul N_2O) vor. Nachher, 1846, wandten die Amerikaner Jackson und Warring Äther als Anästhetikum an; aber dieser wird weit vom Chloroform übertroffen, das von dem Chirurgen Simpson in Edinburgh als Betäubungsmittel eingeführt worden ist. Liebig hat das Chloralhydrat entdeckt, das er durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol erhalten hat. Die schlafbringende Eigenschaft dieses Stoffes ist 1869 von Liebreich entdeckt worden und das Chloralhydrat kam schnell zur weitverbreiteten Verwendung in der Medizin. Dem Chloroform steht das 1822 von dem französischen Chemiker Sérullas entdeckte Jodoform nahe. Bis 1870 ist davon kein Gebrauch gemacht worden; seitdem dient es als Antiseptikum.

Aus Glyzerin wird fabriksmäßig das am kräftigsten wirkende aller bis jetzt bekannten schmerzstillenden Mittel, das Alypin, dargestellt, das bei chirurgischen Operationen lokal eingespritzt wird, um eine jede Schmerzempfindung vollkommen aufzuheben.

Diese Stoffe können allerdings nicht als eigentliche Heilmittel angesehen werden, sie, und unter ihnen nament-

lich das Chloroform, haben jedoch in hohem Maße dazu beigetragen, menschliche Schmerzen und Leiden zu lindern.

Das erste synthetisch dargestellte eigentliche Heilmittel ist die Salizylsäure. Sie kommt in den Rinden gewisser Pappel- und Weidenarten vor. Eine Abkochung von Weidenrinde ist schon seit langer Zeit gegen Rheumatismus gebraucht worden. Im Jahre 1866 ist die Salizylsäure von Kolbe aus Phenolnatrium dargestellt worden. Dieses gibt mit Kohlensäure Natriumsalizylat, woraus die Salizylsäure leicht abgeschieden werden kann, das aber auch für sich als Heilmittel benutzt worden ist. Läßt man auf das Natriumsalz Azetylchlorid einwirken, so entsteht das Na-Salz der Azetylsalizylsäure. Diese, Aspirin genannte Säure, hat die gleiche Wirkung wie die Salizylsäure, ist aber frei von manchen unliebsamen Eigenschaften der letzteren. Diese Präparate sind zuerst 1870 von der Firma Heyden Nachf. in Dresden fabrikmäßig hergestellt worden. Das Aspirin wird nicht bloß gegen Rheumatismus und Gicht, sondern hauptsächlich gegen Influenza, neuralgische Schmerzen, zur Herabsetzung der Temperatur bei Fieber usw. gegeben.

Ein zweites hochgeschätztes Fiebermittel ist von Knorr entdeckt worden. Es ist das Antipyrin. Das Pyramidon ist ein Derivat desselben. Ein drittes derartiges Mittel, Azetanilid, ist von zwei jungen Medizin Studierenden, Kahn und Hepp, als fieberstillend erkannt worden. Sie hatten während einer Untersuchung über die physiologischen Wirkungen des Naphthalins gefunden, daß das von ihnen dazu benutzte Präparat die Körpertemperatur herabsetze. Bei näherer Prüfung fanden sie jedoch, daß dieses Präparat kein Naphthalin war, sondern Azetanilid. Die Chemikalienhandlung hatte irrtümlich die Stoffe verwechselt. Dieses neue Arzeneimittel erhielt den Namen Antifebrin. Es stellten sich hinterher gewisse Giftwirkungen bei demselben heraus, und man versuchte darum ein Alkoholderivat davon, Phenazetin ge-

nannt, zu verwenden, das die gleichen vortrefflichen Eigenschaften besitzt und bei dem die Giftigkeit bedeutend vermindert ist.

In Amerika und in England wird das stark riechende Wintergrünöl als fieberstillendes Mittel gebraucht. Es wird aus dem in New Jersey wachsenden Wintergrün, Gaultheria procumbens, durch Destillation gewonnen. Statt dessen nimmt man jetzt gewöhnlich das Methylsalizylat, das der wirksame Bestandteil des Öles ist und sehr leicht aus Salizylsäure dargestellt werden kann. Dieses Öl bewirkt Temperaturherabsetzung. Es wird auf der Haut eingerieben, während die anderen Mittel innerlich genommen werden. Das hat den Vorteil, daß man kräftige lokale Wirkungen erzielen kann. Manchen ist der Geruch des Öles unangenehm. Es sind darum einige andere flüchtige Salizylsäureester, die fast geruchlos sind, aufgekommen, sie heißen im Handel Mesotan und Spirosal.

Emil Fischer ist es gelungen, das im Kakao vorkommende Theobromin und die im Kaffee und im Tee enthaltenen wesentlichen Bestandteile Koffein und Theophyllin synthetisch darzustellen. Von diesen drei, der Puringruppe angehörenden Stoffen werden die beiden ersteren in großem Maßstabe durch Extraktion mit Äther aus den Schalen der Kakaobohnen und mit Benzol aus den Kaffeebohnen gewonnen, welche letztere dann der „koffeinfreie" Kaffee sind. Die genannten Stoffe werden Diuretika (urintreibende Mittel) genannt und gegen Wassersucht gegeben.

In der Gynäkologie wird ein blutstillendes Mittel, eine Droge, sehr viel gebraucht, die in Amerika aus den Wurzelstöcken der Hydrastis Canadensis bereitet wird. Die wirksame Substanz darin ist das Hydrastin, das zu 2,5 bis 4 v. H. in dem Material enthalten ist. Jetzt wird das Hydrastin aus dem obengenannten, herrlich duftenden Heliotropin, mit dem

es eigentlich sehr wenig in seinen Eigenschaften übereinstimmt, bereitet.

Das aus den Nebennieren extrahierte Adrenalin ermöglicht dem Chirurgen, Operationen ohne eine nennenswerte Blutung auszuführen. Es ist bald auf seine chemische Zusammensetzung untersucht worden, und Stolz hat es unternommen, es synthetisch darzustellen. Dieses synthetische Produkt findet sich nun im Handel unter dem Namen Suprarenin. Es erhöht den Blutdruck und zieht die Blutgefäße zusammen. Der Chirurg wendet es lokal an durch Einspritzung, um die Blutzirkulation um die Operationsstelle aufzuheben.

Zum selben Zwecke wird auch das wunderbare Kokain, ein aus Blüten des Kokabusches, der in großen Massen in Südamerika gezogen wird, gewonnenes Alkaloid angewandt. Das Kokain ist ein ausgezeichnetes Anästhetikum, das zur Einspritzung oder Bepinselung der Schleimhäute, zur Erzeugung von Unempfindlichkeit, besonders bei Augenoperation, angewandt wird. Es wirkt auch auf das Gehirn, erzeugt angenehme Vorstellungen und beseitigt das Gefühl von Hunger und Durst, Müdigkeit und Verstimmung. Darum kauen auch die Einwohner von Südamerika Kokablätter, und Kokainsalze werden wie die Morphiumsalze von Leuten mißbraucht, die an den angenehmen Wirkungen derselben Gefallen gefunden haben. Wie das Adrenalin bewirkt das Kokain auch eine Zusammenziehung der Blutgefäße und eine Erhöhung des Blutdrucks. Es wird gewöhnlich bei den chirurgischen Operationen, mit ein klein wenig Adrenalin versetzt, angewandt, um Schmerzfreiheit zu erzeugen und Blutungen zu vermeiden. Das Kokain ist jedoch recht giftig und wirkt lokal reizend. Man hat darum versucht, minder schädliche Ersatzmittel zu finden. 1915 hat Einhorn ein Präparat, Novokain, entdeckt, ein Benzoesäurederivat, das das beste unter den betreffenden Stoffen ist. Es ist ungefähr 7mal

weniger giftig als das Kokain und hat auch nicht dessen reizende Wirkung. Auch das Novokain wird mit etwas Adrenalin beim Gebrauch versetzt. Man hält es für das beste bis jetzt bekannte Mittel für lokale Anästhesie und es hat die Arbeit des Chirurgen wesentlich erleichtert. Es wird fabrikmäßig hergestellt.

Außerordentlich große Fortschritte hat die Produktion von Schlafmitteln gemacht. — Nebenbei mag bemerkt werden, daß sowohl Chloroform, wie auch Jodo- und Bromoform jetzt elektrolytisch dargestellt werden. — Die so sehr geschätzten Schlafmittel Sulfonal, Trional und Tetronal und besonders das zuerst von Emil Fischer dargestellte Veronal, die für die Menschheit unentbehrlich geworden sind, werden fabrikmäßig erzeugt. Die beiden erstgenannten sind vom Alkohol abgeleitet, das letztgenannte von der Essigsäure, auf die man das intensiv übelriechende, mit dem nach faulen Eiern riechenden Schwefelwasserstoff verwandte Merkaptan hat einwirken lassen. Das Merkaptan ist auch uns als unangenehmes Nebenprodukt der Sulfatzellulosefabrikation bekannt. Um den verpestenden, aber unschädlichen Geruch dieses Stoffes zu beseitigen, müssen die Sulfatmassefabriken hohe Schornsteine bauen, die die Gase in die oberen Luftschichten abführen. Mancher wird noch im Gedächtnis haben, wie vor etwa zwanzig Jahren die Luft in Stockholm drei Tage hintereinander verpestet gewesen ist. Die Meteorologen sind von den Zeitungen befragt worden und haben erklärt, daß während dieser drei Tage fast vollkommene Windstille geherrscht habe und die Dämpfe darum nicht von der Stadt weggeführt worden seien. Es war also der „eigene Geruch der Stadt". Diese Antwort erregte einen mit Belustigung gemischten Verdruß. Tatsächlich verhielt sich die Sache so: Ein Stockholmer Gelehrter war veranlaßt worden herauszufinden, wie man den schlechten Geruch beseitigen könne, der von einer Papierfabrik nach einer nahegelegenen

größeren Stadt sich verbreitete. Um dabei recht gründlich vorzugehen, suchte der Gelehrte sich erst mit den Eigenschaften des Merkaptans, von dem er einen Vorrat in einer Flasche aufbewahrte, bekannt zu machen. Nach Beendigung seiner Versuche wollte er sich von diesem unangenehmen Besitz befreien und übergab die Flasche samt Inhalt einem Laufburschen, der sie an einem frühen dunklen Spätherbstmorgen unbemerkt in den See Brunnsviken vor dem Roslagstor warf. Die Wirkung war großartig. Es verging aber einige Zeit, bis der wahre Sachverhalt bekannt wurde.

Ein ähnliches Verhängnis begegnete den Gemeinden in der Nachbarschaft der Fabrik, wo die drei, an und für sich ganz geruchlosen Schlafmittel zuerst in großem Maßstab hergestellt wurden. Der Unterschied war nur der, daß während die schwedische Hauptstadt mit einer dreitägigen Prüfung der Geruchsorgane davongekommen ist, die Umgebung der Fabrik ständig von einem schweren Gestank bedrückt wurde, bis die Polizei die Fabrik schloß. Das Unternehmen flüchtete in die fast unbebaute Lüneburger Heide, wo in Frieden weitergearbeitet werden konnte. Es ist aber nun geglückt, Apparate zu konstruieren, die ein Entweichen merkbarer Mengen von Merkaptan in die Umgebung verhindern.

Die genannten vier Narkotika besitzen ganz besonders große Vorzüge vor dem früher gebrauchten Morphin. Teils sind sie frei von vielen schädlichen und unangenehmen Nebenwirkungen, die namentlich dem Morphin eigen sind, teils — und das ist das wichtigste — erregen sie im Patienten nicht das unbezähmbare Verlangen nach dem Mittel, das nach einem Morphingebrauch einzutreten pflegt. Das Sulfonal wirkt wegen seiner Schwerlöslichkeit langsam, das Trional ist schon bedeutend besser, wird aber von Tetronal und noch mehr von dem Veronal übertroffen, das darum mit größter Zufriedenheit von den Ärzten sowohl als auch von

den Patienten entgegengenommen wird und fortwährend wachsende Verwendung gefunden hat.

Seit langem verwendet man einfachere Arsenikpräparate, besonders arsenige Säure, zur Bekämpfung der perniziösen Anämie, gewisser Hautkrankheiten und von Trypanosomen verursachter Krankheiten, besonders des Wechselfiebers. Späterhin versuchte man arsenhaltige Stoffe organischen Charakters zu schaffen, um womöglich kräftig wirksame Mittel zu finden, die nicht so giftig und darum für den Kranken nicht so gefährlich wären. Der Deutsche Blumenthal führte 1902 das Atoxyl in die Therapie ein. Eine derartige Substanz wurde schon 1863 von dem Franzosen Béchamp dargestellt, indem er Anilin mit Arsensäure erhitzte. Späterhin erwies sich diese Substanz als das Natriumsalz einer komplizierten arsenhaltigen Säure. Sie ist 1905 von dem Engländer Thomas mit gutem Erfolg gegen die in den Tropen herrschenden, von Trypanosomen verursachten Krankheiten, Malaria und Schlafkrankheit, und von dem berühmten deutschen Arzt Koch 1907 gegen die in Südafrika herrschende Rinderpest angewandt worden. Sie zeigte sich außerdem wirksam gegen die perniziöse Anämie und auch einigermaßen gegen Syphilis, hat aber den großen Fehler, der Sehkraft schädlich zu sein und nicht selten Blindheit zu verursachen. Darauf suchte Ehrlich in seinem Laboratorium für Chemotherapie in Frankfurt a. M. neue organische Arsenverbindungen darzustellen, die besser wären als das Atoxyl. Sein Schüler, der Japaner Hata, fand in dem sechshundertundsechsten der von ihm in Gemeinschaft mit Ehrlich geprüften Präparate endlich den gesuchten Stoff (1910). Das Mittel wurde anfänglich „Hata 606“ genannt, später erhielt es den Namen Salvarsan. In der Folge hat man neue ähnliche Mittel sozusagen konstruiert, wie das Neosalvarsan und andere. Auch in Frankreich sind im Institut Pasteur

in Paris ähnliche Arbeiten mit Erfolg ausgeführt worden. Diese Arzeneimittel haben eine verbreitete Anwendung gefunden zur Bekämpfung der letztgenannten Krankheit wie auch der Trypanosomenkrankheiten, besonders des Rückfallfiebers, aber auch der Schlafkrankheit, der Malaria und der Pocken.

Morgenroth in Berlin versuchte ein Derivat des Chinins darzustellen, das dieses schon seit langem, besonders gegen Malaria angewandte prächtige Heilmittel noch übertreffen sollte. Er fand dabei ein Optochin genanntes Mittel, das sich bei Lungenentzündung (Pneumonie), die so viele Menschen oft im kräftigsten Alter hinwegrafft, bewährt hat.

Die Chemie hat auch zur Beförderung der Hygiene eine große Reihe kräftiger antiseptischer und desinfizierender Mittel zur Verfügung gestellt. Von diesen mögen die anorganischen Stoffe: Wasserstoffsuperoxyd, Quecksilberchlorid (Sublimat), Chlorkalk und Kalk genannt sein; von den organischen: Formalin, Phenol (Karbolsäure), Tymol, Lysol und Kresol, wie auch Jodoform, als die wichtigsten (vgl. S. 69).

Die Fabrikation all dieser synthetischen Arzeneimittel ist namentlich von den großen deutschen Farbenfabriken aufgenommen worden. Sie wurden auch die Hauptstellen für die Erzeugung der zahlreichen spezifischen Antitoxine, der Gegengifte gegen die Bakterien und Bakteriengifte, die Verursacher der häufigsten und schwersten Krankheiten. Diese Antitoxine werden im Tierkörper durch bisher noch nicht aufgeklärte chemische Vorgänge erzeugt.

Deutschlands Ausfuhr von Heilmitteln hatte 1913 einen Wert von 580 Millionen Goldmark.

Aus dem Angeführten kann man ersehen, daß die chemischen Fabriken nicht bloß die herrlichsten Farbstoffe und Wohlgerüche zur Befriedigung ästhetischer Bedürfnisse der

Menschheit schaffen, sondern, was noch viel mehr bedeuten will, daß sie auch das Rüstzeug zur Bekämpfung der Krankheiten und Seuchen in weitgehendem Maße vermehrt und verbessert haben. Über 5000 synthetische Heilmittel sind hergestellt worden, nur wenige von ihnen sind zur ständigen Verwendung gelangt, aber es ist klar, daß die Menschheit damit nur die ersten Schritte in der Entwicklung zurückgelegt hat, die den künftigen Geschlechtern Kraft, Gesundheit und Glück in bis jetzt ungeahntem Maße zu bringen verspricht.

13. Kapitel.

Zellulose, Kautschuk.

Die Zellulose ist ein Kohlenhydrat, d. h. eine Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff und Wasserstoff, in der diese beiden letzteren in demselben Verhältnis zueinander stehen wie im Wasser, also im Verhältnis von 1 Atom Sauerstoff zu 2 Atomen Wasserstoff. Die chemische Formel der Zellulose ist $(C_6H_{10}O_5)n$, worin n eine unbekannte Zahl bedeutet. Obwohl man die prozentische Zusammensetzung der Zellulose kennt, so ist man doch über die Größe ihres Moleküls noch im Ungewissen. Wegen der Unfähigkeit der Zellulose zu kristallisieren und ihrer kolloidalen Beschaffenheit nimmt man an, daß n eine sehr große Zahl ist.

Die kolloidale Eigenschaft der Zellulose und ihrer Verbindungen bedingt ihre ausgedehnte Verwendbarkeit, gerade so, wie der bei den Silikaten nach ihrer Schmelzung meistenteils eintretende kolloidale Zustand diesen ihren hohen Wert verleiht. Der Unterschied in den physikalischen Eigenschaften der Zellulosederivate und der Silikate besteht hauptsächlich in der außerordentlich hohen Plastizität der ersteren, die für viele Verwendungszwecke von größtem Werte ist. Die Zellulose hat aber dabei noch eine andere wichtige Eigenschaft, nämlich die, weder vom Sauerstoff der Luft noch vom Wasser angegriffen zu werden.

Die Zellulose bildet die Membranen der Pflanzenzellen. Reine Zellulose wird aus Baumwolle erhalten, wenn man die in derselben mit enthaltenen anderen Stoffe mittels Al-

kalien, Säuren und mit Bleichmitteln entfernt. Wegen seines reichen Zellulosegehalts bildet das Holz das hauptsächlichste Rohmaterial zur Gewinnung von Zellulose, besonders für die Papierfabrikation. Das Papier ist früher — in Europa — aus Lumpen bereitet worden. Als dieses Material aber knapp zu werden begann, fing man an, es mit dem sogenannten „Schliff" zu vermengen, der durch Schleifen von Holz an rotierenden Schleifsteinen hergestellt wurde. Dieser Holzschliff ist 1846 von Voelter erfunden und gegen Ende des Jahres 1850 in Schweden eingeführt worden. Auch jetzt wird noch eine solche Masse als Zusatz bei der Papierfabrikation benutzt; für sich allein kann sie nicht dazu verwandt werden, weil die Fasern infolge des Schleifens zerreißen und verkürzt sind. Wird das Holz vor dem Schleifen gedämpft, so kann die Masse für sich allein zu Pappe oder zu — braunem — Papier verarbeitet werden. Man suchte nun die Holzfasern auf chemischem Wege voneinander zu trennen, ohne sie zu zerreißen und zu zermahlen. Das Holz besteht aus Zellulose, Lignin und harzartigen Stoffen. Um nun die Zellulose von diesen ihr anhängenden Stoffen zu befreien, kochte man (um 1870) Holzspäne mit Natronlauge von 20 bis 25 Prozent. Späterhin fand man, daß man eine stärkere, haltbarere Ware erhält, wenn die Kochlauge Schwefelnatrium enthält, das aus Natriumsulfat dargestellt wird. Das so erhaltene Produkt heißt darum Sulfatmasse. Das alte Verfahren mit Natronlauge ist zur Verarbeitung von Espartogras noch in Gebrauch geblieben. Nach einer 1874 von K. D. Ekman in Bergviks Zellulosefabrik ausgearbeiteten Methode wird das Holz bei 140—160° mit saurem Magnesiumsulfit gekocht, wobei das Lignin und die anderen Beimengungen aus dem Holze herausgelöst werden und die Zellulose allein hinterbleibt. In den 70er Jahren hat Alexander Mitscherlich das Verfahren abgeändert, wobei an Stelle der Magnesiumsulfitlauge aus Dolomit her-

gestellte saure Magnesium-, Kalzium- oder aus Kalkstein gewonnene Kalziumsulfitlauge genommen wird. Dieses Verfahren wird unter Benutzung der von E. Partington erfundenen Kammerapparate noch heute ausgeführt. Die dabei erhaltene Masse heißt Sulfitzellulose.

Bevor die Zellulosemasse zu Papier verarbeitet wird, wird sie gebleicht, gewaschen und, wenn erforderlich, mit passenden Zusätzen gefärbt. Dann wird sie in Wasser aufgeschlämmt und über ein endloses über Walzen laufendes Gewebe geführt, wobei das Wasser zunächst in der Hauptsache von selbst abläuft, während der Rest desselben noch dadurch entfernt wird, daß die letzten Walzen mit Dampf geheizt werden. Zuletzt wird die Ware, je nach ihrer Bestimmung, auf geeignete Weise behandelt.

Bei der chemischen Darstellung der Zellulose erhält man eine große Menge Abfall, der verarbeitet werden muß, da er sonst sehr beschwerlich werden würde. Die Holzabfälle können, mit einem Alkalihydrat hoch erhitzt, zu Oxalsäure oxydiert werden. So wird jetzt die Hauptmenge dieser Säure erzeugt. In Schweden unterwirft man die Holzabfälle gewöhnlich der trockenen Destillation, wenn sie nicht als Brennmaterial verwandt werden. Man erhält hierbei Holzkohle als festen Rückstand, dann auch Gase und eine wässerige Flüssigkeit, die Essigsäure, Azeton und Methylalkohol als Hauptbestandteil enthält. Diese wichtigen Chemikalien werden gegenwärtig größtenteils auf diese Weise dargestellt. Es ist möglich, daß diese Methode in Zukunft zum Teil durch die Darstellung der Essigsäure und des Azetons aus Azetylen, das aus Kalziumkarbid gewonnen wird und leicht in Azetaldehyd übergeführt werden kann, verdrängt werden wird. Der Methylalkohol aber, der für manche chemische Prozesse unentbehrlich ist, dürfte wahrscheinlich das Destillationsverfahren am Leben erhalten.

Die Hauptmenge des Abfalls wird von den rückständigen Laugen gebildet. Zur Ausnutzung der in Sulfit-Laugen enthaltenen großen Mengen organischer Substanz ist von Strehlenert die Herstellung eines „Sulfitkohle“ genannten Brennstoffes vorgeschlagen worden. Die Masse soll in Autoklaven unter Zuleitung von Luft auf 170—190° erhitzt werden. Dabei oxydiert sich das Kalziumsulfit zu Kalziumsulfat, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff gehen fort und können ausgenutzt werden. Auch das Wasser wird ausgetrieben und es hinterbleibt eine feste Masse, eben die als Brennmaterial verwendbare Sulfitkohle. Gegenwärtig wird auch Alkohol aus den Sulfitlaugen gewonnen, der sog. „Sulfitspiritus“. Die Laugen werden mit Kalk neutralisiert, mit den nötigen Nährsalzen für die Hefe versetzt und dann vergohren. Der aus dem Zuckergehalt entstehende Alkohol wird abdestilliert. Auf diese Weise können jedoch nur gegen 5 v. H. der in den Laugen enthaltenen organischen Stoffe nutzbar gemacht werden. Da in Deutschland 1909 gegen 600 000 t Sulfitzellulose fabriziert worden sind und nach den bis jetzt angestellten Versuchen 1 l Spiritus auf je 20 kg Masse gewonnen werden kann, so würden 30 Millionen Liter 95grädiger Spiritus aus den Ablaugen erhältlich sein. Die Erzeugung von chemischem Papierstoff hatte 1909 in Deutschland einen Wert von 120 Millionen Mark, wovon 20 v. H. auf den Export fielen. Der Verbrauch Deutschlands an Papier und Pappe wurde schon 1900 auf 1 Million Tonnen geschätzt, der jetzige dürfte bedeutend höher sein. Daraus wird die hohe Bedeutung dieser Industrieen ersichtlich.

Die Zellulose ist der Rohstoff für eine große Anzahl chemisch bereiteter Produkte. Das wichtigste darunter ist das Nitrat, die „Nitrozellulose“. Schon 1846 hatte Schönbein die „Schießbaumwolle“ dargestellt, indem er Baumwolle mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefel-

säure behandelte. Man nimmt hierzu meistens Baumwollabfälle — in der Kriegszeit wurde auch Holzzellulose dazu verwendet. Bei der Entzündung verbrennt die Schießbaumwolle ohne Explosion. Die Explosion wird durch einen Stoß bewirkt, der gewöhnlich durch die Verpuffung von Knallquecksilber hervorgerufen wird. Es entstehen dabei große Gasmengen: Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserdampf. Die Schießbaumwolle explodiert auch in feuchtem Zustande, was für Sprengungen unter Wasser sehr wichtig ist. Wird Schießbaumwolle in Azeton oder in einer Mischung von Alkohol und Äther aufgelöst und das Lösungsmittel dann abgedunstet, so hinterbleibt sie als eine kolloidale Masse. Das war das erste „rauchlose Pulver".

Alfred Nobel, der sich um die Vervollkommnung der Sprengmitteltechnik die größten Verdienste erworben hat, erfand 1863 ein Verfahren, das von dem Italiener Sobrero 1846 entdeckte Nitroglyzerin in großem Maßstabe zu bereiten. 1864 fand er, daß das Nitroglyzerin durch einen Zündsatz von Knallquecksilber zur Explosion gebracht werden kann. Indessen erwies sich das unvermischte Nitroglyzerin als höchst gefährlich bei der Handhabung und er vermengte es darum mit Kieselgur, von der es aufgezogen und zu einer plastischen Masse umgewandelt wird. Diese Masse ist der Dynamit. Dieser hat eine ausgebreitete Anwendung gefunden. In der Folge mengte Nobel Nitroglyzerin mit Schießbaumwolle und erhielt so ein außerordentlich kräftiges, gelatiniertes Sprengmittel, die Sprenggelatine, die sich durch ihre, vergleichsweise sehr geringe Gefährlichkeit bei dem Gebrauch auszeichnet. In England nennt man diesen Sprengstoff Cordit, und er wird dort durch Vermischen von 65 v. H. Schießbaumwolle, 30 v. H. Nitroglyzerin und 5 v. H. Vaselin hergestellt. Diese Mischung wird mit etwas Azeton versetzt und die so erhaltene plastische Masse zu einem Strang (engl. cord) gepreßt. Daher der Name

Cordit. Wenn das hinzugefügte Azeton sich verflüchtigt hat, hinterbleibt eine hornartige Masse, die unempfindlich gegen Stöße ist und daher gefahrlos gehandhabt werden kann. Diese Erfindung Nobels, daß ein Sprengstoff durch Auflösung in einem zweiten Sprengstoff gelatiniert und dadurch leicht behandelbar werden kann, ist von größter praktischer Bedeutung, und die gelatinierten Sprengstoffe spielen nun die Hauptrolle unter den Triebstoffen für Geschosse.

Die niedrigeren Nitrierungsstufen der Zellulose geben, in Alkohol und Äther gelöst, eine, Kollodium genannte, Flüssigkeit, die nach der Verdunstung des Lösungsmittels eine Haut hinterläßt. Das Kollodium ist 1847 von dem Amerikaner Maynard erfunden worden. Es wird in der Medizin zum Bedecken offener Wundstellen besonders nach chirurgischen Operationen gebraucht und wurde in früheren Jahren auch in der Photographie, als die Kollodiummethode fast ausschließlich benutzt wurde, angewandt. Diese Art Nitrozellulose, Kollodiumwolle genannt, ist der Grundstoff des Zelluloides und der Kunstseide.

Im Jahre 1869 fand der Amerikaner Hyatt, daß sich Kollodiumwolle in Kampfer auflöst und mit demselben eine in der Wärme plastische gelatinierte Masse gibt, die nach dem Erkalten hornartig wird. Diese Masse wurde Zelluloid genannt und ist in außerordentlich hohem Maße und vielseitig zur Verwendung gelangt. Als Zellulose wird dazu Seidenpapier verwandt, das in einer Mischung von gleichen Teilen Schwefelsäure und Salpetersäure nitriert wird. Nach der Nitrierung wird es gemahlen und gewaschen, dann wird das Wasser ausgepreßt und die noch feuchte Masse mit der Hälfte Kampfer gemischt. Darauf wird das Wasser gänzlich entfernt und, wenn erwünscht, ein passender Farbstoff zugesetzt, worauf eine starke Pressung bei 130° erfolgt. Dabei findet die vollständige Auflösung der Zellulosesubstanz im Kampfer statt. Die letzte Trocknung geschieht im Vakuum-

exsiccator. Setzt man der Mischung $1^1/_3$mal soviel Äther oder Methylalkohol zu, so läßt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur bearbeiten. Das Kneten erfolgt dann in einem geschlossenen Apparat und wird so lange fortgesetzt, bis man eine plastische Masse erhält, die zwischen Zink- oder Eisenplatten ausgewalzt und schließlich getrocknet wird. Auf 125° erwärmt, wird die Masse plastisch und läßt sich nach Belieben formen. Sie eignet sich vorzüglich zu den bekannten Fabrikaten. Die Lösung derselben in Äther-Alkohol, Amylazetat oder Äthylazetat ist ein vortrefflicher Firnis, Zaponlack genannt, und dient zum Überziehen jeder Art Gegenstände aus Holz, Metall, Papier oder Gewebe mit einer dünnen, durchsichtigen Haut, die sich mit Wasser und Seife reinigen läßt. Pegamoid ist eine gallertartige Lösung von Zelluloid in beliebiger Farbe, die zu denselben Zwecken dient. Ein großer Fehler des Zelluloids ist seine Feuergefährlichkeit. Bei 150° ist es schon entflammbar und verbrennt heftig unter Verbreitung eines Kampfergeruchs. Besonders schwere Unfälle sind durch die Entzündungen von Filmrollen bei Kinovorführungen herbeigeführt worden.

Wird Papier eine kurze Zeit in konzentrierte Schwefelsäure getaucht, so verwandelt sich die Zellulose äußerlich in eine gelatinöse, Amyloid genannte Masse, die die Poren des Papiers ausfüllt und es, nachdem es gewaschen und getrocknet worden ist, undurchdringlich für Wasser macht. Es ist dies das sog. Pergamentpapier. Preßt man mehrere Bogen Pergamentpapier aufeinander, so erhält man das in England Hardfibre genannte Material, welches zur Herstellung von Schachteln, Handkoffern u. dgl. m. gebraucht wird. Es ist übrigens auch als gutes elektrisches Isolierungsmaterial verwendbar.

Auch durch die Einwirkung einer nicht zu stark verdünnten Chlorzinklösung auf Zellulose oder Papier entsteht Amyloid oder Pergamentpapier. Der Name Amyloid ist da-

von hergeleitet, daß es gleich dem Stärkemehl (lat. Amylum) durch Jod stark gebläut wird. Daher wird auch Chlorzink und Jod als Reagens auf Zellulose, besonders bei mikroskopischen Untersuchungen, angewandt.

Starke Salzsäure zerstört die Zellulose sehr schnell. Man bedient sich ihrer, um Wolle und Seide von beigemengter Baumwolle zu trennen.

Demgegenüber greifen Alkalien die tierischen Fibern weit heftiger an als die Zellulose. Taucht man Baumwolle in konzentrierte Natronlauge, so entsteht ein Salz, gebildet aus einem Molekül NaOH mit $2\,C_6H_{10}O_5$. — Die Zellulose erweist sich dadurch als amphoterer Körper; sie bildet Salze sowohl mit Basen wie auch mit Säuren. — Auch andere Kohlenhydrate, wie die Zuckerarten, und die mehrwertigen Alkohole, wie Glyzerin und Erythrit, besitzen diese Eigenschaft, sowohl mit Säuren als auch mit Basen salzartige Verbindungen zu bilden. — Die Baumwolle schwillt bei der Aufnahme der Natronlauge an und die von Natur um ihre Achse gedrehten Baumwollfasern drehen sich auf und ziehen sich in der Längsrichtung zusammen, dabei einen eigentümlichen Seidenglanz annehmend, der von der parallelen Riefelung der Faser bewirkt wird. Der Glanz verbleibt nach dem Wegwaschen der Natronlauge und die Festigkeit der Faser zeigt sich erhöht, wie sie auch leichter Farben annimmt. Die Faser streckt sich wieder und bleibt gerade. Dieses Verhalten ist 1844 von dem Engländer Mercer entdeckt worden, daher der Name Mercerisieren für den betreffenden Prozeß. Lange Zeit ist dieses Merceresieren nicht zur Anwendung gekommen, bis eine Fabrik in Krefeld es aufgenommen hatte und Garne und Gewebe in aufgespanntem Zustand danach behandelte. Die Aufspannung verhinderte das Schrumpfen der Faser. Man kann auch das Merceresieren so leiten, daß nur ein Teil des Zeuges betroffen wird,

während der andere Teil unverändert bleibt. Dadurch erhält man eine krepartige Beschaffenheit des Stoffes.

Ein eigentümliches Lösungsmittel für Zellulose ist das Kupferoxydammoniak, d. h. eine Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak. Man benutzt eine solche Zelluloselösung zum Überziehen von Papier. Läßt man das bestrichene Papier an der Luft liegen, so verflüchtigt sich das Ammoniak und das Papier hinterbleibt mit einer malachitgrünen, wasserdichten Haut überzogen. Taucht man es so in eine Säure, so wird das Kupferoxyd hinweggelöst und die reine Zellulosehaut bleibt als Decke darüber. Man nennt diese Art Papier Willesdenpapier. Auch andere Gegenstände werden so behandelt; sie heißen im Handel Willesden-Artikel.

Auch eine konzentrierte Lösung von Zinkchlorid löst Zellulose und bildet damit eine sirupdicke Flüssigkeit. Läßt man diese in einem dünnen Strahle in Alkohol einfließen, so gesteht sie zu einem Faden. Getrocknet und verkohlt, werden diese Fäden als Glühfäden in elektrischen Glühlampen verwandt.

Die Natronzellulose gibt mit Schwefelkohlenstoff ein eigentümliches Produkt, Zellulosexantat, das in Wasser löslich ist. Die Lösung gelatiniert durch Salze oder Alkohol, aber auch freiwillig bei längerem Stehen, in welchem Falle sie sich zersetzt, so daß die Zellulose allein als eine plastische Masse ausfällt, die sich zu Abgüssen u. dgl. m. verwenden läßt.

Die Lösungen von Kollodiumwolle oder von Zellulose dienen zur Herstellung der Kunstseide. Sie werden durch ganz feine Öffnungen in Glas als äußerst dünne Fäden in Flüssigkeiten hineingepreßt, durch welche ihnen das Lösungsmittel entzogen wird, so daß sie zu festen Fäden, zur Kunstseide, erstarren. Diese Industrie ist von einem französischen Ingenieur, H. de Chardonnet, begründet worden. Er ließ die Lösung von Kollodiumwolle in Alkohol-Äther-

mischung in feinstem Strahle in Wasser einfließen. Das Wasser löste den Alkohol und den Äther weg und hinterließ den Kollodiumwollenfaden. Die große Feuergefährlichkeit dieses Produktes läßt sich dadurch beseitigen, daß man es mit einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat, NH_4SH, behandelt. Die Nitration wird dadurch aufgehoben und der Faden wieder in Zellulose zurück verwandelt. Man nennt diesen Prozeß daher Denitrifikation. Danach wird gebleicht und gefärbt und mit Essigsäure und Seifenlösung gewaschen, wodurch die Kunstseide Weiche und „Griff" (das eigentümliche Geräusch, das entsteht, wenn Seide an Seide sich reibt) erhält.

Auch mit Hilfe des Kupferoxydammoniaks wird Kunstseide fabriziert. Hierbei wird der Faden in eine verdünnte Säure gepreßt, die das Kupferoxyd und das Ammoniak herauslöst und den reinen Zellulosefaden zurückläßt. Das so erhaltene Produkt wird als „Glanzstoff" bezeichnet und in den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld hergestellt.

Endlich kann man auch eine Zellulosexantatlösung, die im Handel unter dem Namen Viskose geht, dazu verwenden. Man preßt sie in feinen Fäden in eine Lösung von Chlorammonium. Der Schwefelkohlenstoff und das Natron trennen sich vom Xantat los und es bleibt der reine Zellulosefaden. Diese letztere Methode ist von zwei Engländern: C r o s s und B e v a n erfunden worden. Das Produkt führt den Namen Viskoseseide und soll die beiden obengenannten Kunstseidenprodukte sowohl an Glanz wie auch an Festigkeit und gleichmäßiger Färbbarkeit übertreffen. Es wird noch eine weitere Kunstseide aus Zelluloseazetat (s. weiter unten) hergestellt, die als die vorzüglichste gerühmt wird.

Obwohl die Kunstseide einen höheren Glanz hat als die natürliche Seide und auch nur halb soviel kostet als diese, hat sie diese doch nicht verdrängen können. Die Fäden der Naturseide sind feiner und darum auch das Gewebe leichter

als das aus Kunstseide und letztere ist auch, besonders der Feuchtigkeit gegenüber, wenig haltbar. Sie wird darum hauptsächlich zu dekorativen Zwecken, Posamenten, Draperien, Möbelstoffen usw. in großem Umfang verwandt. Auch künstliches Menschenhaar und Roßhaar wird aus Kunstseide gemacht, wie auch Glühstrümpfe für Auerbrenner. Die Jahresproduktion beläuft sich auf ungefähr 7000 Tonnen.

Wir haben oben gesehen, daß infolge der außerordentlichen Feuergefährlichkeit des Zelluloids viele Unglücksfälle sich ereignet haben. Leider ist es nicht möglich, demselben diese Eigenschaft wie bei dem Zellulosenitrat durch Behandlung mit Sulfhydrat zu benehmen. Aber es ist auch hier ein Ausweg gefunden worden. Die große Feuergefährlichkeit des Zelluloids kommt von dessen Gehalt an Zellulosenitrat, genau so wie diejenige des Schwarzpulvers von dem Gehalt an Kaliumnitrat. Man kann sich ja nun denken, daß ein anderes Salz — oder richtiger gesagt, ein anderer Ester möglicherweise dieselben guten Eigenschaften wie das Nitrat besitzen könnte ohne dessen Feuergefährlichkeit und die damit zusammenhängende Sprengwirkung zu haben. Anstatt der am höchsten nitrierten Schießbaumwolle, $C_6H_7O_2(NO_3)_3$ könnte ein anderer Ester, z. B. der Essigsäureester $C_6H_7O_2(CH_3CO_2)_3$, das Zellulosetriazetat, sich als geeignet erweisen. Der berühmte französische Chemiker Schützenberger hat diese Verbindung im Jahre 1869 dargestellt, indem er Zellulose (Baumwolle oder Filtrierpapier) mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzte. Dieses Azetat hat, in Kampfer oder einem anderen geeigneten Mittel gelöst, die vortrefflichen Eigenschaften des Zelluloids ohne dessen Feuergefährlichkeit. Das Azetat geht unter dem Namen Zellit; seine, das Zelluloid ersetzende, Lösung in Kampfer heißt Sikoid und ist zuerst von Arthur Eichengrün in den Elberfelder Farbenfabriken hergestellt worden. Das Sikoid ist in Chloroform und in Azeton löslich. Es wird hauptsächlich von der So-

ciété Industrielle de Celluloide in Paris fabriziert. Man macht daraus unverbrennliche Filme. Wie bedeutend diese Industrie ist, ersieht man aus der Angabe über die Produktion, die im Jahre 1911 100 Millionen Meter Film mit einem Handelswert von ungefähr 36 Millionen Goldmark betrug. Sicherlich ist diese Produktion trotz des Krieges weiter gestiegen, infolge der ständig wachsenden Popularität des Kinos.

Das Sikoid ist dehnbarer als das Zelluloid und kann in gewissen Fällen den Kautschuk und die Guttapercha ersetzen. Aus Sikoid werden auch künstliche Borsten und Roßhaare gemacht, aus denen in gleicher Weise, wie aus Kunstseide, Damenhüte verfertigt werden. Sikoidlösungen dienen als Firnisse für Papier- und Metallgegenstände, und auch in großem Maße zum Anstrich der Tragflächen der Flugzeuge, die dadurch nicht nur dicht, sondern auch steif und glatt werden. Es ist auch ein ausgezeichnetes Isolierungsmaterial für elektrische Maschinen, was nicht allein auf dessen geringem Leitungsvermögen, sondern auch auf der niedrigen Dielektrizitätskonstante beruht. Aus dem Zellit wird auch Kunstseide gemacht. Es wird zu diesem Zwecke in Chloroform zu einer sirupdicken Flüssigkeit gelöst, die zu Fäden ausgepreßt wird.

Aus Zellit wird auch von den Elberfelder Farbenfabriken ein, Baykogarn genannter Modeartikel hergestellt. Man zieht zu diesem Zwecke Baumwollfäden durch eine Zellitlösung, in der silber- oder goldglänzende Metallflitter aufgeschwämmt sind. Man erhält so silber- oder goldglänzende Fäden, die sich nicht mit der Zeit schwärzen, da sie durch den Zellitüberzug geschützt sind. Sie lassen sich auch in allen gewünschten Farben herstellen, so daß man mit ihnen die großartigsten Farbeneffekte erzielen kann.

In letzter Zeit hat man auch aus Viskose Filme hergestellt, die nicht feuergefährlich sind. Die Viskoselösung

wird durch einen 1,5 m langen Spalt, dessen Breite justierbar ist, gepreßt und in eine Flüssigkeit hineingeleitet, die das Zellulosexantat in fester Form ausfällt. Es enthält dann, zu Beginn, noch 80 v. H. Wasser. Es wird sorgfältig gewaschen und dann getrocknet, wobei der Film um ein Drittel einschrumpft, so daß er zuletzt nur noch 1 m breit ist. Diese Fabrikation ist von der Société Française de la Viscose unter der Leitung von L. Naudin und J. E. Brandenberger ausgearbeitet worden.

Ein kolloidaler Stoff von größter technischer Wichtigkeit ist der Kautschuk. Dessen Weltkonsum betrug im Jahre 1910 73 000 t, die bei einem Marktpreise von 15 Goldmark einen Gesamtwert von 1100 Millionen Goldmark entsprechen. Im Vergleich damit erscheint der Jahresumsatz in den Produkten der deutschen Farbenindustrie mit einem Gesamtwert von 560 Millionen Goldmark ziemlich gering*). Der chemischen Industrie liegt gegenwärtig kein Problem von größerer ökonomischer Bedeutung vor als die Lösung der Kautschukfrage.

*) Diese Zahlen gelten für das Jahr 1910. Alle Verhältnisse sind durch den Krieg umgestürzt worden, und es dürfte noch eine längere Zeit vergehen, bevor wieder normale Produktionen möglich sind. Die statistischen Angaben für die Zeit nach 1913 können darum, besonders für die kriegführenden Länder, nicht als „normale" betrachtet werden. Für die neutralen Länder dürfte das Jahr 1914 noch als ein normales gelten. Die chemischen Fabriken sind nach Kriegsausbruch auf die Erzeugung der nötigen Kriegsmaterialien eingestellt worden. In den Farbenfabriken hatte man große Vorräte von „Zwischenprodukten", die ohne weiteres zu Munitionsbereitung verwandt werden konnten. Das gilt besonders für Toluol und Phenol, die im Steinkohlenteer enthalten sind. Aus dem erstern wird durch Nitrierung Trinitrotoluol dargestellt, das eine ziemlich rücksichtslose Behandlung verträgt, ohne zu explodieren. Wird die Explosion durch einen Zündsatz hervorgerufen, so erweist es sich als ein gewaltiger Sprengstoff. Es hat in den verschiedenen Ländern verschiedene Namen erhalten (T. N. T., Trotyl usw.). Aus dem Phenol erhält man auf gleichem Wege Pikrinsäure, die, an und für sich ungefährlich, mit Metallen äußerst explosive Salze bildet, die schon

Der Kautschuk wird aus dem Milchsaft einer großen Anzahl tropischer Pflanzen gewonnen, die verschiedenen Familien, besonders den Euphorbiaceen, Artocarpeen und Apocyneen angehören. Früher lieferte Brasilien die Hälfte allen Kautschuks, und der beste, der Parakautschuk, wird aus der Hevea brasiliensis gewonnen. Wird Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorschwefel S_2Cl_2, oder bei 160°—180° mit Schwefel behandelt, so wird dieser gebunden und der Kautschuk erleidet dabei eine wichtige Veränderung: er wird „vulkanisiert", wie man es nennt. Dieser vulkanisierte Kautschuk besitzt eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen mechanische, thermische und chemische Angriffe als der nicht vulkanisierte. Bei hohem Schwefelgehalt wird er gehärtet und heißt dann Ebonit. Mit dem Altern erhärtet der Kautschuk von selbst. Man erklärt die Härtung durch die Annahme, daß die Kautschukmoleküle, die nach der Formel $(C_5H_8)n$ zusammengesetzt sind, sich nach und nach zu größeren Komplexen zusammenlegen, daß also das n in der Formel allmählich größer wird. Man hat mancherlei Methoden zur Regenerierung solchen hart gewordenen Kautschuks. Man kann solchen regenerierten Kautschuk in beträchtlicher Menge dem neuen, zu vulkanisierenden, beimengen, ohne ihn zu verschlechtern. Die wertvollste Eigen-

viel Unheil angerichtet haben. Die Pikrinsäure führt ebenfalls verschiedene Namen in den verschiedenen Ländern, so Lyddit, Melinit, Shimosit usw.

Man hört oft die Behauptung, daß die Deutschen schon lange vor dem Kriege auf die Steinkohlenteerproduktion Beschlag gelegt und sich dieselbe auf Jahre hinaus kontraktlich gesichert und auch dazu die Farbenfabriken gebaut hätten, um im Kriege mit Munition versehen zu sein. Nach der glaubwürdigen Aussage von deutscher wissenschaftlicher Seite ist dies so wenig der Fall, als die deutsche Kriegsleitung im Gegenteil einen unbegreiflichen Mangel an Verständnis für die militärische Bedeutung der chemischen Industrie gezeigt habe. Aber auf jeden Fall war es diese Industrie, die die großartigen Erfolge der Deutschen in den ersten Kriegsjahren ermöglicht hat.

schaft des Kautschuks ist dessen sog. Elastizität, d. h. die Fähigkeit, bedeutende Formveränderungen auszuhalten und die frühere Form wieder anzunehmen, sobald die verändernde Kraft zu wirken aufhört.

Die gleiche prozentische Zusammensetzung wie der Kautschuk hat der flüchtige bei 37° C siedende Kohlenwasserstoff Isopren C_5H_8, der auch den wissenschaftlichen Namen Methylbutadiën hat. Dieser geht bei mäßiger Erwärmung (unter 100° C) in einen kautschukähnlichen Körper über, der sich vulkanisieren läßt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur geht diese Umwandlung, aber sehr langsam, vor sich. Durch verschiedene Katalysatoren läßt sich dieselbe beschleunigen, sie besteht in einer sog. Polymerisierung der Moleküle, wodurch Moleküle $(C_5H_8)n$ gebildet werden, bei denen n wahrscheinlich eine sehr hohe Zahl bedeutet. Durch trockne Destillation kann man umgekehrt Isopren aus Kautschuk erhalten.

Die Chemie des Kautschuks ist seit einer Reihe von Jahren von Professor C. Harries in Kiel und seinen Schülern durchforscht und somit die Möglichkeit zu dessen künstlicher Darstellung geschaffen worden. Diese Darstellung gelang im Jahre 1909 den beiden Chemikern F. Hofmann und C. Coutelle an der Elberfelder Farbenfabrik. Seit dieser Zeit hat sich diese Fabrikation weiterentwickelt. Nicht das Isopren allein hat als Ausgangsmaterial gedient, sondern auch zwei andere, damit nahe verwandte Kohlenwasserstoffe, nämlich das Butadien, das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist — es siedet bei —4° C — und das flüssige Dimethylbutadien, das bei 69° C siedet, sind zu der Darstellung des künstlichen Kautschuks herangezogen worden. Vielerlei Gegenstände: Automobilreifen, Kabel und Seile sind aus diesen Polymeren hergestellt worden, ganz einfach dadurch, daß die genannten drei Körper längere Zeit

hindurch warm gehalten wurden. Die erhaltenen Gegenstände sind lange genug in Gebrauch gewesen, um erkennen zu lassen, daß sie dem natürlichen Kautschuk vollständig gleichwertig sind. Die Verarbeitung ist von der Kontinentalen Kautschuk und Guttapercha Co. in Hannover ausgeführt worden. Hierbei spielt aber die Preisfrage die entscheidende Rolle. Unmittelbar vor dem Kriege soll der künstliche Kautschuk, ohne Fabriks- und Handelsgewinn, 6 deutsche Mark für das Kilo gekostet haben. Damit sei der Preis des „wilden", natürlichen Kautschuks verglichen, der für ungefähr 5 Mark verkauft wurde, und der des Plantagekautschuks aus dem seit Anfang dieses Jahrhunderts stark gewachsenen Anbau auf Java, Sumatra und Ceylon, der schon für 2 bis 3 Mark verkauft wurde. Ist es somit den deutschen Chemikern nicht geglückt, die Preise des Plantagenkautschuks zu unterbieten, so haben sie doch bewirkt, daß so hohe Preise, wie 24 Mark für das Kilogramm im Jahre 1910, nicht mehr zu befürchten sind. Das Plantagenmonopol ist durchbrochen. Es ist zu hoffen, daß es den Chemikern gelingt, die Plantagen zu unterbieten und damit ihre reichen Flächen dem Anbau von Nährpflanzen dienstbar zu machen.

Wie aus dem Angeführten hervorgeht, sind es hauptsächlich deutsche Chemiker, die in den letzten Zeiten im Erfinden neuer Wege zur Erzeugung wichtiger Stoffe für den Gebrauch an vorderster Reihe standen. Die großen chemischen Fabriken Deutschlands haben wissenschaftliche Stäbe von mehr als 1000 Personen, denen Millionen zu ihren Versuchen zur Verfügung stehen. Nach den Angaben von 1911 beschäftigten die deutschen Farbenfabriken durchschnittlich gegen 1500 Beamte auf je 7000 Arbeiter. Nur sehr wenige Industrien weisen eine so kleine Zahl von Arbeitern auf je einen Beamten auf und das zeigt die hohe

Qualitätsarbeit, die diese Fabriken liefern. Von den Arbeitern ist ungefähr der vierte Teil ausgebildet; Schmiede, Dreher, Klempner, Löter, Tischler, Faßbinder, Maurer, Maler, sämtlich in besteingerichteten Werkstätten, mit zeitgemäßen Maschinen und Werkzeugen, die übrigen sind gewöhnliche grobe Arbeiter. Unter den Beamten gibt es eine beträchtliche Anzahl Kaufleute, von denen ein Teil schon in den in allen Erdteilen eingerichteten Filialen beschäftigt gewesen ist. Der größte Teil aber besteht aus auf Hochschulen oder technischen Anstalten ausgebildeten Technikern. Die letzteren haben die eingehenden Rohstoffe zu proben und zu analysieren, ebenso die ausgehenden Waren auf ihre richtige Beschaffenheit zu untersuchen, wie überhaupt alle nicht zu anspruchsvolle Routinearbeit zu tun. Die ersteren, zu denen die überwiegende Anzahl der Fabrikstechniker gehört, haben Universitäts- und Technische Hochschulbildung. Außerdem stehen die Fabriken in naher Verbindung mit Universitäts- und Technischen Hochschulprofessoren, die neue Methoden ausarbeiten oder in Spezialfragen Rat erteilen. In große Teile der Fabriken wird kein Fremder von der Fabriksleitung zugelassen und keinem Beamten ist der Zutritt in die Abteilung eines anderen gestattet. Alle in den Betrieben gemachten Beobachtungen werden streng geheim gehalten, soweit sie für den Gang der Fabrikation wichtig sind. Nur die leitenden Personen haben einen Überblick über das Ganze. Eine bis ins einzelne durchgeführte, streng durchdachte Organisation beherrscht das Ganze. Auf diese Weise haben diese großangelegten Werke eine jede Konkurrenz unmöglich gemacht. Nun rüsten sich die Amerikaner zur Nachahmung dieses Vorbildes.

Nachdem die Truppen der Entente einen großen Teil des westlichen Deutschlands besetzt hatten, wo mehrere der hervorragendsten dieser mächtigen chemischen Fabriken

liegen, befahlen sie, daß diese Werke ihren Kommissionen zugänglich sein sollten, die den Auftrag hatten, sich in eingehendster Weise mit den dort geübten Arbeitsmethoden bekanntzumachen. Mitglieder dieser Kommissionen waren die ersten Spezialisten auf den betreffenden Gebieten. Sie wurden unter einem gewissen Protest, aber höflich aufgenommen und haben bereits ihre Berichte über das, was sie gesehen haben, eingesandt. Diese Berichte sind zum Teil veröffentlicht worden. Sie haben sicherlich viel Interessantes und Wertvolles erfahren, aber es ist sehr zu bezweifeln, ob es ihnen geglückt ist, in irgendeinem höheren Grade tiefer in die Fabrikationsgeheimnisse einzudringen.

Dieses System weit getriebener Spezialisierung hat seine großen Vorzüge, aber auch seine Nachteile. Wird die Arbeit in der Fabrik eingestellt und zerstreut sich das große Personal, das dem Kammrad einer komplizierten Maschine verglichen werden kann, so dauert es, wenn die Arbeit wieder aufgenommen wird, sehr lange, bis die Fabrikationen wieder richtig in Gang kommen. Eine solche schwere Störung ist sicherlich durch den Krieg verursacht worden, da die Fabriken lange Zeit hindurch nur für die Versorgung mit Kriegsmaterial haben arbeiten müssen und die früher betriebenen Fabrikationen ruhten. Eine große Anzahl neuer Personen mußte eingestellt werden, aber auch diejenigen, die schon aus der Zeit von vor dem Kriege noch geblieben waren, haben die durch die tägliche Übung gewonnene Geschicklichkeit in ihrem Spezialfach zum Teil verloren.

Ein weiterer Übelstand ist die strenge Geheimhaltung der Erfahrungen. Die in den Fabriken tätigen wissenschaftlich gebildeten Männer sind infolge ihrer Hochschularbeit gewohnt, ihre Resultate mit der größten Freimütigkeit mit Fachgenossen zu besprechen. Dadurch wird auf allen Seiten viel gewonnen. Kommen nun diese Forscher in die Fabrik,

so stehen sie vor ihnen neuen, überraschenden wissenschaftlichen Tatsachen, die, wenn sie veröffentlicht würden, von größtem Werte auch auf anderen Gebieten sein würden. Viele von ihnen fühlen sich dadurch unangenehm bedrückt, erblicken darin einen passiven Widerstand gegen die Wahrheit, der zu dienen sie sich berufen fühlen, und sie sehnen sich zurück zur freien Forschung.

Den nachteiligen Folgen der ungeheuren Größe der Fabriken und ihres Kapitals kann nicht begegnet werden. Ihre überwältigende Macht liegt in ihren großen Hilfsquellen. Sie streben darum ständig, diese zu vermehren, um jeder Konkurrenz widerstehen zu können. Daraus entsteht eine unaufhörliche Jagd nach Kapital, die zum Trustwesen führt. Neue Unternehmungen in derselben Spezialität können nicht aufkommen und die Preise werden durch Kartellbildung zwischen den wenigen gleichartigen Riesenunternehmungen so hoch als möglich gehalten. Daß dabei die kleinen Länder in eine recht ungünstige Stellung kommen, liegt auf der Hand.

Die große Anzahl der an diesen Fabriken wirkenden wissenschaftlichen Männer trägt in hohem Maße dazu bei, das Interesse an dem Fortschritt der Wissenschaft lebendig zu erhalten. Es werden Vereinigungen gebildet, in denen die neuen Resultate der Wissenschaft dargelegt und besprochen werden, wobei selbstverständlich besonders das berücksichtigt wird, was in Zusammenhang mit der Praxis gebracht werden kann.

Man hat während der Kriegsjahre außerhalb Deutschlands versucht, dessen großen Fortschritten dadurch nahezukommen, daß man ähnliche Organisationen und Zusammenschlüsse von Wissenschaftlern und Ingenieuren schuf, die mit fast unbeschränkter staatlicher Unterstützung Erfindungen und Verbesserungen auf dem Gebiete des Kriegs-

bedarfs zuwege bringen sollten. Man behauptet, dabei den besten Erfolg gehabt zu haben. Es scheint, daß man diese Organisationen auch weiter beizubehalten gewillt ist, um die Weiterentwicklung zum besten der Menschheit zu fördern. Sie haben aber doch ein stark nationales Gepräge und man darf sich nicht darüber wundern, daß die Mehrheit der freien Forscher wenig Neigung zeigt, sich in ein so ausgesprochen „imperialistisches" System einordnen zu lassen, das seinem ganzen Wesen nach dem Zeitgeist widerspricht.

14. Kapitel.

Die Chemie und die Brotfrage.

Die lebenden Organismen sind aus wenigen, reichlich zu Gebote stehenden Elementen aufgebaut. Aus diesen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff neben Phosphor, Kalzium, Eisen, Natrium und Magnesium, auf künstlichem Wege Stoffe zu erzeugen, die den von der Natur gebotenen Nährmitteln entsprechen, ist vielfach versucht worden. Es muß jedoch eingestanden werden, daß wir auf diesem Wege nicht sonderlich weit gekommen sind. Wohl ist man dahin gelangt, Kohlenhydrate, Fette und selbst eiweißähnliche Körper synthetisch darzustellen, die als Nahrungsmittel dienen könnten, würde man aber versuchen, diese Stoffe praktisch herzustellen, so würde man auf die unübersteigliche Schwierigkeit stoßen, sie zu einem angemessenen Preise, das heißt, unter Aufwendung eines erreichbaren Arbeitsmaßes, zu gewinnen. Die Tier- und Pflanzenwelt liefert die Nahrungsmittel zu einem so geringen Preise, daß der Chemiker keine Möglichkeit hat, mit ihr, nicht nur in der gegenwärtigen Zeit, sondern auch in fernster Zukunft zu konkurrieren. Das „weiße Pulver", wovon der große Chemiker Berthelot träumte, das in kleinster Dosis die ganze erforderliche Tagesration enthalten sollte, ist ein vollkommen unrealisierbares Phantasiegebilde, schon aus dem Grunde allein, daß wir schon eine recht ansehnliche Menge von den drei Grundstoffen: Fett, Kohlenhydrat und Eiweiß brauchen, um unsern Tagesbedarf zu decken.

Lange Zeit glaubte man, daß die lebendige Zelle ganz anders arbeite als der Apparat des Chemikers. Je tiefer man aber die Vorgänge durchforschte, desto deutlicher wurde die Erkenntnis, daß die scharfe Grenze, die man sich zwischen der organischen und anorganischen Natur gezogen dachte, mehr scheinbar als wirklich ist. Ein auch industriell seit der grauen Vorzeit wichtiger Vorgang ist die Gärung, bei der Zucker durch die Vermittelung von Gärungspilzen in Alkohol und Kohlensäure umgewandelt wird. Man schrieb diese Umwandlung der ausschließlichen Wirkung eines Lebensvorgangs zu, bis der hervorragende französische Biochemiker Duclaux zeigte, daß Traubenzucker in Gegenwart von Basen, also von Hydroxyl-Ionen, unter der Einwirkung ultravioletten Lichtes, ebenfalls in Alkohol und Kohlensäure umgewandelt wird. Späterhin zeigten Buchner und Meisenheimer, daß das ultraviolette Licht für diesen Prozeß gar nicht durchaus nötig sei, indem sie beim Kochen von Traubenzucker mit starker Kalilauge ebenfalls Alkohol erhielten. Das Licht ist sonst sehr wirksam und unentbehrlich bei derartigen Vorgängen, bei denen es die hierzu nötige Energie liefert. Daß es bei der Alkoholbildung nicht durchaus nötig ist, geht daraus hervor, daß dabei keine Energie verbraucht, sondern im Gegenteil erzeugt wird.

Gerade umgekehrt verhält es sich bei dem wichtigsten Vorgang in der Natur, bei welchem der Zucker und andere Kohlenhydrate in den grünen Pflanzenteilen aus der Kohlensäure der Luft und dem aus dem Boden aufgenommenen Wasser unter Vermittelung des Katalysators Chlorophyll (Blattgrün) erzeugt werden. In diesem Falle wird eine große Menge Energie verbraucht und die Umsetzung erfolgt nur im Licht, Sonnenlicht, aber auch im elektrischen Licht, das zuweilen in Gewächshäusern angewandt wird. Diese Lichtreaktion ist schon von Priestley untersucht worden

und hat nachher die Aufmerksamkeit vieler hervorragender Forscher auf sich gezogen. Baeyer nahm an, daß aus Kohlensäure (CO_2) und Wasser (H_2O) zunächst Sauerstoff (O_2) abgespalten würde und Formaldehyd (H COH) sich bilde, der nachher zu Glukose polymerisiert würde ($C_6H_{12}O_6$), oder auch zu anderen Zuckerarten oder Zellulose, wobei, wie im letzteren Falle, zuweilen Wasser abgeschieden würde.

In letzter Zeit haben der Böhme Stoklasa und der Franzose D. Berthelot (Sohn des berühmten M. Berthelot) und noch andere Forscher versucht, diesen Vorgang ohne jede Mitwirkung eines lebendigen Organismus unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes hervorzurufen. Berthelot und sein Schüler Gaudechon ließen (1910) das Licht einer Quecksilberbogenlampe, das eine stark ultraviolette Strahlung enthält, 12 Stunden lang auf eine Mischung von Kohlenoxyd (CO) und Wasserstoff einwirken und fanden, daß hierbei Formaldehyd gebildet wurde. Sie glaubten auch gefunden zu haben, daß Wasser und Kohlensäure von ultraviolettem Licht in geringem Maße gespalten würden, so daß Wasserstoff und Kohlenoxyd bei Bestrahlung von kohlensäurehaltigem Wasser und in der Folge Formaldehyd entstände. Stoklasa und sein Schüler Zdobnicky fanden (ebenfalls 1910), daß Kohlensäure und Wasserstoff in „statu nascendi", also Wasserstoff, wie er eben beispielsweise aus Schwefelsäure mit Zink sich entwickelt, bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Formaldehyd und Sauerstoff geben. In weiteren Versuchen wollen sie auch die Bildung von Formaldehyd (nebst Sauerstoff) aus Kohlensäure und Wasser unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlung beobachtet haben. Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Formaldehyd entstehen höhere Kohlenhydrate. Emil Fischer hat schon 1890 Fruchtzucker aus Formaldehyd dargestellt. Die Versuche, die Kohlenhydratbildung der Pflanzen nachzuahmen, sind sicherlich sehr interessant, aber sie haben selbstver-

ständlich für die Gegenwart und leider auch für die Zukunft mit großer Wahrscheinlichkeit keinerlei praktische Bedeutung.

Wir müssen uns also damit begnügen, solche Stoffe organischen Ursprungs, die durch einen unangenehmen Geschmack oder sonstwie sich nicht zur Verwendung als Nahrungsmittel eignen, derart umzuwandeln, daß sie zur Erhaltung des Lebens verwendbar werden, oder auch die Produktion der von der Natur gebotenen Lebensmittel durch intensive Kulturen zu steigern.

Was die erstere Möglichkeit anbetrifft, so sind wir durch Sabatiers Methode der Fetthärtung mit Nickel schon einen Schritt vorwärts gekommen. Die Hydrierung läßt sich in jedem beliebigen Stadium unterbrechen und man kann Fette in allen Härtegraden erhalten, von dem flüssigen Öle bis zum festen Fette. Unter den in der Natur vorkommenden Glyzerinestern der fetten Säuren, die die Hauptmasse der natürlichen Fette bilden, sind die Ölsäure- und Buttersäureester bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, während der Ester der Palmitinsäure bei ungefähr 62° C und der der Stearinsäureester bei ungefähr 71° C schmilzt. Man kann es also, beispielsweise von Ölsäureester ausgehend, durch Hydrierung bis zum Stearinester treiben und auch Mischungen von beiden mit Schmelzpunkten bis zu 71° C herstellen. So werden große Mengen flüssiger Fette aufgearbeitet, die zum größten Teil aus dem Pflanzenreich stammen, hauptsächlich Palmöle, und teilweise aus dem Tierreich hergenommen sind, wie der Tran, und nutzbare Fette von der Konsistenz der Butter erhalten. Die Bereitung von Kunstbutter (Margarine) aus minderwertigen Fettsorten, durch deren chemische Reinigung und passende Mischung und Verbuttern mit Milch, ist allgemein bekannt. Die Margarine ist ein billiger Butterersatz, der in seinem Nährwert sich von dieser nicht im geringsten unterscheidet. Es fehlen

jedoch die Vitamine im Margarin. Auf gleiche Weise wird fetter Käse durch Emulsionierung gereinigter billiger Fette in Magermilch und Gerinnung der Emulsion bereitet. Der menschliche Fettbedarf kann so auf billigere Weise beschafft werden, als mittels der natürlichen, aus dem Tierreich stammenden Fette, Butter und Talg.

Die Chemie der Fette ist bereits in den Jahren 1810 bis 1813 von Chevreul klargelegt worden. Er zeigte, daß sie Glyzerinester der fetten Säuren, hauptsächlich der Stearin-, Palmitin- und der Ölsäure sind. Wie oben ausgeführt ist, lassen sich die Fette aus Glyzerin und den in den Fetten vorkommenden Säuren darstellen.

Die Chemie der Zuckerarten ist in höchst verdienstvoller Weise von Emil Fischer in den Jahren 1890 bis 1902 klargestellt worden. Ihm ist es auch geglückt, sowohl natürliche Zucker, wie Traubenzucker und Fruchtzucker, als auch Zuckerarten, die bis jetzt in der Natur nicht gefunden worden sind, auf synthetischem Wege darzustellen. Diese Synthesen haben jedoch wirtschaftlich keine Bedeutung.

Von großem praktischem Wert ist hingegen die Darstellung des Stärkezuckers und des Stärkesirups aus Stärkemehl (gewöhnlich aus Kartoffel- oder Maisstärke). Man läßt die mit Wasser zu einer dünnen Milch angerührte Stärke in dünnem Strahle in verdünnte Schwefelsäure einlaufen und kocht dann im Autoklaven bei 2 Atm. Druck. Darauf wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Kreide von der Schwefelsäure befreit, von dem hierbei entstandenen Gips abfiltriert und eingedunstet. Das Endprodukt besteht dann aus Traubenzucker und Dextrin mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 17 v. H. Im Sirup sind Traubenzucker und Dextrin zu ungefähr gleichen Teilen enthalten; im Stärkezucker, bei dessen Darstellung länger gekocht wird, ist das Verhältnis von Zucker zu Dextrin ungefähr wie 2 : 1. Diese beiden

Präparate werden für Marmeladen und Konfituren viel verwandt.

Die pflanzenfressenden Tiere können die in den Pflanzen enthaltene Zellulose mit Hilfe von in ihrem Verdauungskanal lebenden Bakterien zum Teil ausnutzen. Für den Menschen ist die Zellulose dagegen kein Nährstoff. Da die Zellulose den anderen Kohlenhydraten gegenüber unvergleichlich billig ist, so ist ihre Umwandlung in Zucker ein bedeutsames Problem. Zum Teil ist dasselbe bereits gelöst, aber noch nicht in einer Weise, die zu wirtschaftlich befriedigenden Resultaten führen könnte.

In diesem Zusammenhang mag an die Gewinnung von Alkohol aus den Sulfitlaugen erinnert werden. Der Alkohol kann ja auch als Nahrungsmittel angesehen werden. Man hat auch gelernt, ihn synthetisch aus Kohlenwasserstoffen zu erhalten, man soll diese Methode in der Schweiz praktisch verwerten.

Auch auf dem Gebiete der Eiweißstoffe (Proteine) hat Fischer zu Anfang dieses Jahrhunderts eine außerordentlich wichtige Reihe von Untersuchungen ausgeführt. Obwohl dieselben nicht abgeschlossen sind, so ist doch die Natur der Eiweißstoffe als kondensierter Aminosäuren festgestellt worden. Diese hochkomplizierten Körper entstehen durch die Vereinigung mehrerer einfacher Aminosäuren unter Wasserabspaltung — wie man sich auch die Entstehung des Rohrzuckers ($C_{12}H_{22}O_{11}$) durch die Vereinigung von Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$) mit Fruktose ($C_6H_{12}O_6$) unter Abscheidung von einem Molekül Wasser vorstellen kann. Nimmt ein Tier einen Eiweißnährstoff auf, so spaltet sich dieser unter der Einwirkung „proteolytischer" Fermente in einfachere Aminosäuren, die dann von den Enzymen in den Körpersäften zu denjenigen Eiweißen aufgebaut werden, die dem betreffenden Tiere eigen sind. Da lag es nun nahe zu versuchen, ob der Eiweißbedarf des Tieres nicht durch die

Aminosäuren gedeckt werden könnte, die im Darmkanal desselben aus der von ihm eingenommenen Eiweißnahrung abgespalten werden. Dies ist auch bei Versuchen mit Mäusen geglückt. Die betreffenden Arbeiten des Dänen Henriques sind höchst interessant. Die den Tieren gereichte Kost war aber viel teurer als eine Ernährung mit natürlichem Eiweiß, und so entspringt auch aus diesen Versuchen nicht die geringste Aussicht auf einen wirtschaftlichen Vorteil.

Um nun die für den Menschen und die Haustiere vorhandenen Nahrungsmittel reichlicher zu gewinnen, bleibt als einziger und bester Weg die Erhöhung des Bodenertrags durch intensiven Anbau und ganz besonders durch weitgehende Benutzung der künstlichen Dungstoffe. Schon die alten Schriftsteller: Virgilius, Plinius der Ältere (23—79) in seiner „Naturalis historia", und besonders M. Porcius Cato in seiner Landwirtschaftslehre („De re rustica"), und der zu Neros Zeiten wirkende Columella in seinen „Rei rusticae libri XII", haben die große Wichtigkeit der Felddüngung hervorgehoben, wobei sie selbstverständlich nur die sog. natürlichen Dungstoffe in Betracht gezogen haben. Auch in den Schriften der anderen hochkultivierten Völker der alten Zeiten, der Ägypter, Inder und Chinesen, finden sich die gleichen Hinweise. Der erste, der eine Ahnung von der Rolle der Salze im Erdboden und von der Verarmung desselben durch die von dem Wasser bewirkte Wegwaschung dieser Salze gehabt zu haben scheint, war der geistvolle Palissy (1510—1589). Ungefähr 200 Jahre später lehrte der englische Landmann Jethro Tull, der Erfinder der ersten Sämaschine, daß die Fruchtbarkeit des Bodens durch Auflockerung gesteigert werde, nahm aber, den damaligen primitiven Kenntnissen entsprechend, an, daß nicht bloß die organischen, sondern auch die anorganischen Bestandteile der Pflanzen aus dem Wasser stammten; eine Lehre, der auch der Upsalaer Professor Wallerius anhing, dessen

Schrift: „Die chemische Grundlage des Ackerbaues“ (1761) als das älteste Lehrbuch der landwirtschaftlichen Chemie betrachtet wird. Auch Davy (1778—1829) und Berzelius (1779—1848) haben sich große Verdienste auf diesem Gebiete erworben. Der gleichzeitig wirkende Genfer Professor N. J. de Saussure (1767—1845) trat für die Auffassung ein, daß die Salze für die Ernährung der Pflanzen wichtig seien. Er betrachtete auch Müll und Humus als Düngemittel, und der hervorragende Agronom Thaer (1752—1828) schloß sich ihm darin an, leugnete aber die Bedeutung der Salze als Pflanzennährstoffe. Der große Liebig (1803—1873) erst brachte durch sein Werk: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ (1840), die Anschauung Palissys zu Ehren. Er unterschätzte indessen die Bedeutung des Humus, die hauptsächlich auf dessen Stickstoffgehalt beruht, und es entbrannte infolgedessen ein heftiger, lange währender Streit, der schließlich zu der vollen Anerkennung des Stickstoffbedarfs der Pflanzen führte. Hierzu trugen die Arbeiten des Franzosen Boussingault (1802—1887) und der Engländer Lawes (1814—1900) und Gilbert (1817—1902) das meiste bei. Seit jener Zeit sind viele Versuche über die Ernährung der Pflanzen angestellt worden, durch die dieser recht komplizierte Vorgang immer mehr aufgeklärt wurde. Es sind dazu eigene agrikulturchemische Anstalten gegründet worden, deren erste um 1840 von Boussingault in Pechelbronn im Elsaß und von Lawes in Rothamsted bei London entstanden. Jedoch beginnt der Aufschwung erst mit der 1851 erfolgten Gründung der Versuchtsstation in Möckern bei Leipzig. 1901 gab es in Deutschland bereits 70 derartige Anstalten. Einen wichtigen Fortschritt bewirkte 1887 die von Hellriegel (1831—1895) und Willfarth gemachte Entdeckung, daß die Hülsenfrüchte tragenden Pflanzen mit Hilfe von an ihren Wurzeln lebenden Bakterien den Stickstoff der Luft auf-

nehmen und daß der Stickstoffgehalt des Erdbodens durch den Anbau solcher Pflanzen vermehrt werden könne. Auch die Nadelhölzer scheinen, nach Frank und anderen, diese Eigenschaft zu besitzen. Durch diese Entdeckung wurde die schon den alten Völkern bekannte und von ihnen angewandte Gründüngung verständlich. In der Folge hat man gefunden, daß Bakterien allein, ohne Mitwirkung von Hülsenfrüchte tragenden Gewächsen oder anderer „Wirte", den Stickstoff der Luft in den Boden überzuführen vermögen.

Zur Entwicklung der Gewächse gehört vor allen Dingen Luft, Wasser und Sonnenschein. (Wärme ohne Licht genügt nur für die chlorophyllosen Pflanzen, unter denen die Bakterien von größter praktischer Bedeutung sind.) Fehlt es an Wasser, so kann der Sonnenschein verderblich wirken und Wüstenbildung hervorbringen. Andererseits ist das Sonnenlicht in den Polarregionen für die meisten Pflanzen unzureichend. Der Zutritt der Luft zu den oberirdischen Teilen der Pflanzen ist immer genügend; zu starke Winde können Schaden bringen, z. B. an Bäumen. Die unterirdischen Pflanzenteile leiden oft an ungenügender Luftzuführung und es muß daher in solchen Fällen durch die Bodenbearbeitung für vermehrte Lüftung gesorgt werden. Auch an Wasser bietet die Natur oft zu viel, öfter aber auch viel zu wenig.

Für die Fruchtbarkeit des Erdbodens sind die Bakterien von großer Bedeutung. Schon vorhin hatten wir Gelegenheit, die wertvolle stickstoffbindende Wirkung der Bakterien zu erwähnen. Einen außerordentlich großen Wert hat auch die ammoniakbildende und nitrifizierende Tätigkeit der Bakterien. Die Eiweißstoffe, die mit dem pflanzlichen und tierischen Abfall in den Erdboden gelangen, werden von fäulnis- und ammoniakbildenden Bakterien zersetzt. Die Endprodukte dieser Zersetzung sind Wasserstoff, Stickstoff und Sumpfgas, die, wie auch der entstandene Schwefel-

wasserstoff, rasch entweichen, und Kohlensäure und Ammoniak. Von diesen Stoffen ist die Kohlensäure von Wichtigkeit wegen ihrer die Mineralien verwitternden Wirksamkeit und wegen anderer chemischer Umsetzungen, bei denen mineralische Nährstoffe für die Pflanzen freigesetzt werden. Sie ist aber auch den Nitrit- und Nitratbakterien notwendig. Sie entsteht auch aus den Kohlenhydraten, z. B. der Zellulose, die dem Boden in den abgestorbenen Pflanzenteilen reichlich zugeführt werden. Am wichtigsten ist jedoch das Ammoniak, das im allgemeinen von den Pflanzen nicht ausgenutzt werden kann, wenn es nicht durch Oxydation in Nitrat übergeführt worden ist. Nach den Untersuchungen von Winogradski verläuft diese Oxydation in zwei Stadien. Zuerst wird von den Nitritbakterien salpetrige Säure gebildet, die dann von den Nitratbakterien zu Salpetersäure oxydiert und von den in der Erde vorhandenen Alkalien und dem Kalk gebunden wird. Diese Bakterien vertragen keine freie Säure; darum ist das Kalken des Bodens so vorteilhaft. Die Nitrate und Nitrite werden in Gegenwart von Luft und großer Mengen organischer Stoffe von denitrifizierenden Bakterien in freien Stickstoff übergeführt. Infolgedessen kann frischer Stalldünger in feuchtem Boden die Fruchtbarkeit vermindern. Bevor man solchen Dünger auf den Acker bringt, läßt man ihn „sich setzen", auf Haufen heiß werden, wobei man jedoch allzuhohe Hitze vermeidet, indem man durch gutes Zusammenpacken des Düngers den Luftzutritt beschränkt. Dagegen wird in Treibbeeten der frische Dünger lose eingebracht, da es hier gerade auf die Erwärmung ankommt. Der außerordentlich hohe Gehalt des Stalldüngers an Bakterien und an für die physikalische Beschaffenheit des Bodens so wichtigen Zersetzungsstoffen, die auflockernd wirken, bedingt seinen Wert, der viel größer ist als der Wert der in ihm enthaltenen mineralischen Stoffe.

Eine jede Ernte entführt dem Boden neben einer Menge organischer Stoffe die Aschenbestandteile der Pflanzen. Dadurch verarmt der Boden allmählich an denjenigen Mineralstoffen, die zur Erhaltung der Pflanzen notwendig sind. Zum Beweise dieser Tatsache sind vielfach Versuche mit wissenschaftlicher Genauigkeit durchgeführt worden. Die am längsten fortgesetzten Versuche über die Verarmung des Bodens liegen von Rothamsted vor, wo auf ungedüngtem Boden die Ernten während der drei zwanzigjährigen Perioden, 1852—71, 1872—91 und 1892—1911, von im Mittel 18 bis 11,9, zuletzt auf 4,4 hl pro Hektar und Jahr gesunken sind, während sie gleichzeitig auf Böden, in denen die weggeführten Mineralstoffe regelmäßig wieder ersetzt worden sind, in den entsprechenden Zeiten 43,4, 44 und 39,8 hl pro Hektar und Jahr betrugen, also fast unverändert geblieben sind. Sehr besorgliche Erfahrungen hat man in vielen Gegenden der Vereinigten Staaten in Nordamerika gemacht, wo man nicht daran gedacht hat, dem Boden die Mineralstoffe wiederzugeben, die man ihm mit den Ernten entzog. Farmen, die bei ihrer ersten Bebauung glänzende Erträge gegeben hatten, bezahlten in den letzten Jahren die an sie gewandte Arbeit nicht mehr. Sie sind ohne weiteres aufgegeben worden und ihre Besitzer haben neuen ergiebigen Boden in den westlichen Ebenen Kanadas gesucht. Diese geben bei ihrem ersten Anbau ebensogroße Ernten, wie gut bearbeiteter und gedüngter Boden. Dem gegenüber liefern die wegen ihrer Fruchtbarkeit berühmten, infolge ihres hohen Humusgehaltes dunklen und darum „schwarze Erde“ genannten Felder in Rußland, lange nicht so reichlichen Wuchs, wie der wohlgepflegte und gedüngte Boden Mitteleuropas.

Die Pflanzen saugen den Boden, je nach ihrer Art, verschieden aus. Die eigentlichen Getreidearten entziehen dem Boden jährlich vom Hektar folgende Mengen: Weizen rund

70 kg Stickstoff, 30 kg Phosphorsäure, 58 kg Kali und 15 kg Kalk; Roggen ungefähr ebensoviel; Gerste auch so, aber etwas weniger Stickstoff; Hafer 58 kg Stickstoff, 25 kg Phosphorsäure, 90 kg Kali und 25 kg Kalk. Die Hackfrüchte verbrauchen ebensoviel Phosphorsäure und Kali wie der Hafer, aber doppelt soviel Stickstoff und dreimal soviel Kalk. Die Kartoffel braucht etwa dreimal soviel Kali als der Weizen. Manche anderen Wurzelgewächse verlangen viel mehr, so z. B. die Rübe 160 kg Stickstoff, 60 kg Phosphorsäure, 220 kg Kali und 110 kg Kalk. Wiesenheu nimmt etwas mehr Stickstoff auf als Weizen, zweimal soviel Kali und 3,5mal soviel Kalk. Diese Zahlen gelten für gut gepflegten Boden unter solchen klimatischen Verhältnissen, wie sie im mittleren Schweden herrschen. Die dem Boden entzogenen Mengen Nährsalze sind natürlich ungefähr den Ernten proportional und wechseln mit diesen von Jahr zu Jahr und von Landstrich zu Landstrich.

Die von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommenen Salze sind hauptsächlich Nitrate, Phosphate, Kali- und Kalksalze. In geringerem Maße kommen noch Magnesium, Eisen- und Natriumsalze in Betracht, letztere hautpsächlich bei Strandpflanzen. Eisen, Magnesium und Natrium sind gewöhnlich schon von selbst in genügender Menge im Boden vorhanden. Magnesium gelangt auch mit dem gebräuchlichen Kalidünger, Kainit und Carnallit, in den Acker. Kalk muß, wie schon oben erwähnt, bei saurem Boden beigegeben werden, um die Nitratbildung aus den organischen Dungstoffen zu fördern. Man zählt ihn nicht zu den eigentlichen künstlichen Düngemitteln, sondern betrachtet ihn als Bodenverbesserer und er ist meistenteils schon in der Nähe im Mergel und anderem kalkhaltigen natürlichem Material zu beschaffen Er ist aber auch in manchen künstlichen Düngemitteln enthalten, wie im Kalksalpeter, Kalkstickstoff, Knochenmehl, Superphosphat und in der Thomasschlacke.

Die übrigen künstlichen Dünger teilt man in drei Klassen, nach ihren Hauptbestandteilen, als Stickstoff-, Kali- und Phosphorsäuredünger, ein.

Eine durchaus nicht zu verachtende Ersparnis an Stickstoffdünger erzielt man durch den Anbau von Schoten tragenden Pflanzen. Man verwendet dazu besonders Lupinen als Gründüngung. Aber auch Klee und Ackererbsen lassen nach der Aberntung der oberirdischen Teile noch Wurzeln und Stoppeln auf dem Felde, die dessen Stickstoffgehalt vermehren. Benutzt man diese Gewächse als Viehfutter, so kehrt noch ein weiterer Teil ihres Stickstoffgehaltes mit dem Viehdung in das Feld zurück. Diese Art Stickstoffanhäufung im Boden vollzieht sich sehr langsam und kann die direkte Stickstoffdüngung nicht ersetzen.

Der hauptsächlichste Stickstoffdünger war früher das Ammoniumsulfat, das in den Gaswerken in großer Menge gewonnen wird. Von dem in 100 g Steinkohle enthaltenen Stickstoff (etwa 1,5 g) wird nur ein halbes Gramm Ammoniumsulfat erhalten. Theoretisch betrachtet müßte es mehr als zwölf mal soviel sein. Es ist darum anzunehmen, daß die Ausbeute an Ammoniumsulfat sich noch erheblich müßte steigern lassen. Im Erdboden verwandelt sich dieses Salz durch Umsetzung mit dem im Boden enthaltenen Kalziumkarbonat in Ammoniumkarbonat, das vom Boden festgehalten wird, während das gleichzeitig dabei entstehende Kalziumsulfat von den Niederschlägen weggewaschen wird. Infolgedessen verarmt der Boden an Kalk. Ein anderer sehr wichtiger Stickstoffdünger ist der Natronsalpeter (Chilesalpeter). Auch dieser führt durch teilweise Umsetzung zur Kalkverarmung des Bodens. Das aus dem Chilesalpeter entstehende Natriumkarbonat verschlammt die feineren Humus- und Erdteilchen, die in die tieferen Erdschichten gezogen werden, diese wasserundurchlässig machen, und die Fruchtbarkeit der oberen Schicht dadurch vermindern.

Etwas Ähnliches trifft auch für das Ammoniumsulfat zu. Man muß sich darum hüten, diese Salze im Übermaß anzuwenden. Der Chilesalpeter war früher das bei uns am meisten angewandte Stickstoffdüngemittel, wie auch überhaupt der in größter Menge verbrauchte künstliche Dünger. Im Jahre 1913 wurden davon etwa 950 000 t mit einem Werte von 211 Millionen Goldmark nach Deutschland eingeführt, wovon etwa drei Viertel auf die Landwirtschaft entfielen.

In den letzten Zeiten hat man begonnen, den Stickstoff der Luft zu binden, um ihn als Düngemittel zu verwerten. Die drei hauptsächlichen zu diesem Zweck in Anwendung gekommenen Verfahren sind bereits genannt worden, nämlich das von Birkeland und Eyde, von Frank und Caro und das von Haber. Von der nach dem ersten Verfahren gewonnenen Salpetersäure wird ein Anteil an Kalk zu Kalksalpeter gebunden. Wie der Chilesalpeter, aber noch stärker als dieser, zieht er Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt. Er muß darum in luftdichten Gefäßen verpackt werden, was ihn verteuert, und er läßt sich schlecht ausstreuen. Durch Beimengung von etwas Ammoniumsulfat läßt sich dieser Übelstand einigermaßen mindern. Ein Vorteil des Kalksalpeters ist es, daß er gänzlich von den Pflanzen aufgenommen wird und also keine den Boden benachteiligenden Rückstände hinterläßt. Der nach Caros Verfahren dargestellte Kalkstickstoff — Kalziumzyanamid — wird ebenfalls sehr ausgedehnt zur Düngung benutzt. Es wird in den meisten Ländern, darunter auch in Deutschland in großen Mengen gewonnen. In unzersetztem Zustand ist das Kalziumzyanamid ohne Wert für die Pflanzen. Im Boden geht es allmählich in Dizyanamid, ein Pflanzengift, über, das sich langsam in Ammoniak und schließlich in Salpetersäure umwandelt. Es muß daher einige Zeit vor der Aussaat aufs Feld gestreut werden. Im Gegensatz zu den oben genannten schnell wirkenden

Stickstoffdüngemitteln wirkt es langsam und kann daher nicht als Kopfdünger benutzt werden. Wegen seiner Giftigkeit kann das Zyanamid auch zur Ausrottung von Pflanzenschädlingen im Boden angewandt werden. Zum gleichen Zwecke dient auch Gasreinigungsmasse, d. h. Kalk, der die Verunreinigungen des Leuchtgases: Sulfozyanide, Ferrozyanide, Sulfide und Sulfite, die sämtlich giftig sind, aber nach ihrer Oxydation düngend wirksam werden, aufgenommen hat, verwendet werden. Auch Kalziumkarbid wird ähnlich angewandt und ebenso Rohnaphthalin. Alle diese Mittel müssen eine geraume Zeit vor der Aussaat ausgestreut werden.

Die Phosphatdünger unterscheiden sich in mannigfacher Hinsicht von den Stickstoffdüngern. Aus Kalziumphosphat oder aus Apatit, der eine Verbindung von Kalziumphosphat mit Fluorkalzium ist, oder aus der in der Schlacke vorkommenden Verbindungen von Kalziumphosphat und Silikaten bestehend, sind sie sämtlich schwer löslich, oder werden schwer löslich, sobald sie in Berührung mit dem im Boden enthaltenen Kalk kommen, während die Stickstoffdünger leicht löslich, oft zerfließlich sind. Ferner wirken die Phosphate hauptsächlich auf das Wurzelsystem der Pflanzen ein, während der Stickstoff mehr die Entwicklung der Blätter begünstigt. Jene beschleunigen die Reife, diese verzögern sie. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit werden die Phosphate nicht in nennenswertem Maße vom Regenwasser aus dem Boden weggeführt. Das zeigte sich in Rothamsted, wo man seit 55 Jahren Phosphat zugeführt und die mit der Ernte wieder weggeführte Menge bestimmt hat. Der Unterschied müßte eine Vermehrung des Phosphatgehaltes im Boden ergeben, sofern nichts davon durch das zirkulierende Wasser weggelöst worden ist. Die nach 55 Jahren ausgeführte Analyse des Bodens ergab einen Phosphatgehalt, der innerhalb der Versuchsfelder gleich war dem

Unterschied zwischen der in diesem Zeitraum in den Boden gebrachten und der mit den Ernten weggenommenen Phosphatmenge. Es hat also in dieser langen Zeit keine merkliche Wegwaschung stattgefunden. Die Aufnahme der Phosphorsäure durch die Pflanzenwurzel wird allem Anschein nach dadurch ermöglicht, daß die Kohlensäure im Boden die Phosphorsäure löslich macht, indem sie dem Phosphat den Kalk teilweise oder gänzlich entzieht, also leichtlösliches Monokalziumphosphat oder freie Phosphorsäure entstehen läßt. Die Phosphate begünstigen auch die Nitratbildung im Boden dadurch, daß sie die betreffenden Bakterien sowohl, als auch die Wurzeln der Schotengewächse in ihrem Wachstum stark fördern.

Die Phosphate kommen in verschiedenen Gegenden als Mineralien vor. Am bekanntesten ist das Florida-Phosphat, das bis zu 80 v. H. Trikalziumphosphat (eine Verbindung von drei Molekülen Kalk mit zwei Molekülen Phosphorsäure) enthält und feingemahlen direkt verwandt werden kann. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit wirken die natürlichen Phosphate nur sehr langsam, sie werden deshalb zu Superphosphat verarbeitet. Man mengt das feingemahlene Mineral mit Schwefelsäure. Diese entzieht ihm $^2/_3$ seines Kalkgehaltes und verwandelt es in Monophosphat, eine Verbindung von einem Molekül Kalk mit zwei Molekülen Phosphorsäure, und in Gips. Die Masse wird dann getrocknet und mit fein gepulvertem Triphosphat vermengt, um die in feuchter Luft klebrig werdenden Teilchen am Zusammenbacken zu verhindern. Aus diesem Grunde muß das Superphosphat auch immer trocken gehalten werden. Wird das Superphosphat auf dem Felde ausgestreut, so löst es sich in der Bodenfeuchtigkeit und dringt ins Erdreich ein. Hier findet es Kalk vor und bildet mit demselben wieder schwer lösliches Phosphat. Ist kein Kalk vorhanden, so bindet es Eisenoxyd und bildet damit ein unerwünschtes sehr schwer

lösliches Produkt. Infolge der sehr gleichmäßigen Verteilung des neu gebildeten schwer löslichen Phosphats bleibt dieses in der oberen Bodenschicht und wird daselbst von der in der Erde entstehenden Kohlensäure leicht wieder in Lösung gebracht. Seine Wirkung ist darum eine sehr rasche, und es kann infolgedessen auch als Kopfdünger angewandt werden. Mitunter versetzt man es auch gleich mit Kalk, stumpft so den Säuregrad ab und erzielt dadurch sein Verbleiben in der oberen Erdschicht. Die Knochenasche, die aus Trikalziumphosphat besteht, wird in eben derselben Weise angewandt. Sie wirkt sehr langsam und kann nicht als Kopfdünger angewandt werden.

Die Thomasschlacke erhält man bei der basischen Darstellung des Gußeisens. Sie enthält höchstens 40 v. H. Trikalziumphosphat, ebensoviel Kalk als Überschuß, bis 10 v. H. Eisenoxyd und kleinere Mengen Magnesia und Manganoxyd, außerdem noch Kalziumsilikat. Alle diese Stoffe dienen den Pflanzen zum Vorteil. Die Thomasschlacke wirkt um so besser, je feiner sie gemahlen ist, und das Mahlgut wird darum durch ein Sieb von 0,25 mm Maschenweite gesichtet, die Vermahlung noch weiter zu treiben, hat sich als nicht notwendig erwiesen. Die Thomasschlacke wirkt besonders günstig auf schwerem Lehm- und auf Torfboden. Der Lehmboden erhält durch sie eine körnige oder faserige Konsistenz, der Gartenerde ähnlich. Auf Sandboden ist ihre Wirkung nicht so gut, sie wird aber durch Zusatz von Kali verbessert. Sie wirkt sehr langsam; der maximale Effekt wird erst zwei Jahre nach ihrer Einbringung in den Boden erreicht.

Ein aus Stickstoff- und Phosphorsäuredünger bestehendes Gemenge ist das Knochenmehl. Die Knochen enthalten neben 44 v. H. Trikalziumphosphat 28 v. H. stickstoffhaltige Stoffe, 10 v. H. Fett, 5 v. H. Kalziumkarbonat und als Rest Wasser und Spuren von Magnesia und Fluor. Sie lösen sich im Boden äußerst langsam und werden als fast wertlos für

die Pflanzen gehalten. Feine Mahlung macht sie leichter zersetzbar, aber der Fettgehalt verhindert noch immer ihre Zersetzung im Boden. Das Fett ist aber sehr wertvoll, und es wird darum mittels Benzin oder Benzol extrahiert. Die entfetteten Knochen sind porös und leicht vermahlbar und das feine Pulver wird leicht von der Kohlensäure des Bodens angegriffen und löslich gemacht. Noch schneller aber erfolgt diese Aufschließung, wenn die Knochen vorher unter höherem Druck ausgekocht werden. Hierbei wird ihnen nicht nur das Fett, sondern auch ein großer Teil der Leimsubstanz entzogen. Das Knochenmehl hat ungefähr dieselbe Wirkung wie die Thomasschlacke. Sein Gehalt an organischer Substanz begünstigt die Backterienentwicklung im Boden.

Zu den Stickstoff- und Phosphorsäuredüngern gehören auch die verschiedenen Guanoarten, die auch oft ein klein wenig Kali enthalten. Sie sind sehr geschätzt.

Als Kalidünger wurde früher Holzasche benutzt, die etwa 12 v. H. Kali- K_2O, enthält; dieser Gehalt wechselt mit der Holzart. Die Asche enthält in der Hauptsache Kalk und kleinere Mengen Phosphorsäure und Kieselsäure. Sie ist stark alkalisch und darum für die Pflanzen giftig. Sie muß geraume Zeit vor der Aussaat aufs Feld gebracht werden. Das gilt übrigens, wenn auch in minderem Grade, für alle Kalidünger.

Gegenwärtig stammt fast sämtliches Kali von den Salzlagern in Deutschland und im Elsaß. Die letzteren gehören der Tertiärzeit an, die ersteren, weit älteren, der Zechsteinperiode. Das häufigste Kalisalz ist der Kainit $KCl + MgSO_4 + 3\,H_2O$, entsprechend einem Gehalt von 19 v. H. Kali, K_2O. Das unter diesem Namen in den Handel gebrachte Salz enthält aber nur 12,5 v. H. Kali, K_2O. Ein großer Teil davon ist Kochsalz neben etwas Magnesiumsulfat. Das in den Deutschen Salzlagern am meisten vorkommende Kalisalz ist der Carnallit mit einem Gehalt von 17 v. H. Kali. Vor dem Kriege ist er aus Deutschland nicht

ausgeführt worden und war darum ohne Interesse für die übrige Welt. Der Kainit ist sehr hygroskopisch und klumpt daher an feuchter Luft zusammen. Man mengt ihm darum ein trockenes Pulver bei, gewöhnlich Torfstreu, um dieses Klumpigwerden zu verhindern.

Kalidüngung ist besonders bei Kartoffeln angebracht, die, wie wir oben gesehen haben, viel Kali brauchen. Das gilt auch für Schotenpflanzen, besonders für Lupinen. So wirkt der Kalidünger fördernd auf die Aufnahme von Stickstoff aus der Luft. Lehmboden enthält meistens schon selbst genügend Kali, dagegen verlangt Sand- und noch mehr Moorboden Zufuhr von Kali. Soll die Kalidüngung von Nutzen sein, so muß auch Stickstoff und Phosphorsäure in genügender Menge dabei sein. Moorboden verlangt auch Kalk und Beimengung von Lehm und Sand.

Die in den Boden gebrachten Kalisalze setzen sich mit dem Kalziumkarbonat um. Es bildet sich Kaliumkarbonat, das von dem Ton oder dem Moor gebunden wird, während die Sulfat- und Chlor-Ionen sich mit dem Kalzium vereinigen und vom Wasser weggeführt werden. Das Kali wird vom Boden ebenso festgehalten wie der Stickstoff und die Phosphorsäure. Rothamsteder Versuche ergaben, daß von dem während fünfzig Jahren eingebrachten Kali etwa der vierte Teil verlorengegangen ist.

Eine besonders wichtige Kaliquelle ist der Stalldünger, besonders die Jauche.

Der Weltverbrauch an Kali war vor dem Kriege ungefähr 1 100 000 t jährlich. Die deutschen Kalilager betragen nach Matignon etwa 7500mal soviel, diejenigen im Sundgau im Elsaß dagegen nur 300mal soviel. Zum Vergleich sei angeführt, daß die im Mittelländischen Meere enthaltenen Kalisalze den jetzigen Weltbedarf an Kali 900 000 Jahre decken könnten. Während der Kriegszeit, wo man von Deutschland abgesperrt war, wurde eifrig nach Kali ge-

sucht. Bei Cardona, einer seit der Römerzeit betriebenen Salzgrube fand man Kali in, wie behauptet wird, reichlicher Menge, so daß die dortigen Lager nächstens mit den deutschen würden konkurrieren können, was jedoch sich als stark übertrieben erwiesen hat. Auch auf Sizilien ist Kali gefunden worden. Nach neueren Angaben soll dieser Fund jedoch keine Bedeutung haben.

In Amerika, wo man während des Krieges sehr am Kalimangel litt, suchte man teils die Asche aus den Zementöfen zu verwerten, teils auch Kali aus den Meeresalgen zu gewinnen, die man in großen Quantitäten herausfischte und verbrannte. Dabei wurden als wertvolle Nebenprodukte Brom und Jod gewonnen. Aus folgenden Zahlen geht deutlich hervor, daß man den durch die Einstellung der Zufuhr aus Deutschland eingetretenen Kalimangel nicht im entferntesten hat decken können. In den Jahren 1910—1913 betrug der betreffende Import nach den Vereinigten Staaten aus Deutschland im Durchschnitt 270 000 short tons (zu 907 kg). Schon 1914 sank derselbe auf 207 000 tons — als Kali, K_2O, berechnet — im Jahre 1917 auf 3100 short tons, wovon 17 v. H. aus Rußland kamen, 15 von England, 14 von Japan, 12 von Chile, 11 von Spanien, 10 von Italien, 9 von Frankreich, 5 von Portugal, 4 von Argentinien und 3 v. H. von anderen Ländern. Der Fehlbetrag war also mehr als 260 000 tons. Zur Deckung dieses Fehlbetrages sind in den Vereinigten Staaten nur 32 573 tons produziert worden, also nur der achte Teil des Bedarfs. 1916 betrug die inländische Produktion nur 9720 tons K_2O, also noch nicht den dritten Teil der Produktion von 1917, die bezeugt, welche Anstrengungen man in diesem Jahre gemacht hat, das Ziel zu erreichen. Auf die ganze Produktion von 32 573 tons fällt auf Kali aus den Salzseen 20 652 tons, aus dem Mineral Alunit 2402 tons, aus dem Zementstaub 1621 tons, aus den Algen

(dem Kelp) 3572 tons, aus Melasse 2846 tons, aus Holzasche 621 tons, aus anderem Material 859 tons.

Selbstverständlich sind die Preise in unerhörtem Maße gestiegen; von 66 Dollars für die Tonne Kali im deutschen Düngesalz in den Jahren 1912—1913 auf 429 Dollars im Jahre 1917, also auf das $6^1/_2$fache.

Erzeugung, Import, Export und Versand von künstl. Düngemitteln war in Deutschland im Jahre 1913 wie folgt in 1000 t:

	Erzeugung	Import	Export	Verbrauch
Fischmehl	—	34	14	—
Knochenmehl	—	17	29	—
Chilesalpeter	—	—	—	747
Thomasmehl	—	441	692	—
Rohphosphat	—	795	2,5	—
Superphosphat	—	58	290	—
Guano	—	28	—	—
Stickstoffverbindungen:				
Chilesalpeter	—	747	—	747
Ammoniumsulfat aus Kohle		—	—	400
Ammoniumsulfat (synthetisch)	100	—	—	100
Kalkstickstoff	115	—	65	50
Kalksalpeter	—	50	—	50
Fisch- und Knochenmehl	—	51	43	100
Guano	—	28	—	28
Kali:				
Karnallit und Bergkieserit	682	—	5	677
Kainit und Sylvinit	35 090	—	10 290	24 800
Düngesalz (20 Proz.)	2 400	—	2 294	106
„ (30 „)	631	—	509	122
„ (40 „)	6 031	—	1 091	4 940
Kalidünger (38 Proz.)	504	—	504	—
Chlorkalium (80 Proz.)	15 843	—	3 535	12 308
Schwefelsaures Kali (90 Proz.)	1 108	—	1 079	29
Schwefelsaures Kalimagnesia	584	—	579	5
Phosphorsäure:				
Superphosphat	2 048	58	290	1 816
Thomasmehl	1 800	440	690	1 550

Für die Wirkung der Düngergabe ist die Tiefe, in der sie in den Boden eindringt, von großer Bedeutung. Am tiefsten gehen die Nitrat-Ionen. Sie sind daher mehr als die anderen der Gefahr ausgesetzt, weggewaschen zu werden und dürfen darum auch nur dann angewandt werden, wenn sie so rasch als möglich von den Pflanzen aufgenommen werden können, das ist also zur Kopfdüngung. Die Ammonium-Ionen werden vom Boden kräftig festgehalten und dringen nicht tiefer als gegen 6 cm ein. Ähnlich verhalten sich die Kalium-Ionen, sie gehen nur wenig tiefer hinunter. Die Phosphat-Ionen des Superphosphats werden in ungefähr 20 cm Tiefe zurückgehalten, dagegen bleibt das Thomasphosphat nahe an der Oberfläche und wird vom Regenwasser nur einige Zentimeter tief niedergeführt. Lösliche Amide wie Harnstoff und Asparagin machen sich noch in einer Tiefe von 25 bis 30 cm bemerkbar; lösliche Albuminoide gehen nur halb so weit hinunter und Eialbumin bleibt, abfiltriert, an der Oberfläche. Die Amide und Albuminoide kommen mit dem Stalldünger in den Boden.

Für die Entscheidung, welcher Dünger für ein bestimmtes Feld sich am besten eignet, ist die Kenntnis der Pflanzennährstoffe nötig, die sich bereits in dessen Boden finden. Das ergibt sich aus der Analyse der Erde, die von den chemischen Versuchsstationen ausgeführt wird. Die Resultate dieser Analyse und der Nährstoffbedarf der anzubauenden Frucht bestimmen dann die Wahl der Düngemittel. Hierbei ist die sogenannte Minimiregel zu beachten, die schon von Liebig aufgestellt worden ist. Diese Regel besagt, daß die Produktion abhängt von demjenigen Pflanzennährstoff, der in Anbetracht des Bedarfs in der geringsten Menge vorhanden ist. Vermehrt man diesen Nährstoff, so erhält man das höchste Resultat. Die anderen Nährstoffe zu vermehren, ist nicht so wichtig. Ein Zuviel davon kann mitunter auch schädlich sein, und das zeigt sich am besten bei

denjenigen Stoffen, von denen schon wenig für die betreffende Pflanze genügt.

In früheren Zeiten ist man hierbei nach Gutdünken verfahren. Man führte so lange Stalldünger zu, bis man keine Wirkung mehr davon bemerkte. Man fand, daß das Kalken von Nutzen war und man kalkte so lange, bis es zuviel wurde. Dann brachte man künstliche Dünger unter und ließ den Boden an Kalk verarmen. Es gehört darum zu den wichtigsten Aufgaben des landwirtschaftlichen Chemikers, Anweisungen zur Beseitigung von Übelständen zu geben, die infolge des früheren einseitigen Verfahrens entstanden sind.

Auf jeden Fall ist die Hoffnung, den Ertrag des bearbeiteten Bodens in den zivilisierten Ländern durch rationelle Verwendung der Düngemittel und durch Verbesserung des Bodens mindestens auf das Doppelte des jetzigen zu bringen, durchaus nicht zu sanguinisch.

Der Ackerbau ist und bleibt noch lange das wichtigste Anwendungsgebiet der chemischen Wissenschaft.

15. Kapitel.

Das Haushalten mit den Naturschätzen.

Bis zum Kriegsausbruch haben wir in einer Zeit fieberhafter Entwicklung gelebt. Im Verlaufe von zwanzig Jahren haben wir mehr Steinkohle verbraucht als in der ganzen Zeit, seit das Menschengeschlecht auf der Welt ist, d. h. seit 100 000 Jahren. Das gleiche gilt von dem Verbrauche einer Mehrzahl der anderen Rohstoffe. Es haben sich darum Stimmen erhoben und gefragt, wohin das führen wird, wenn wir in der gleichen Weise fortfahren. Gleich wahnsinnigen Verschwendern zerstören wir das Erbe unserer Väter, und unsere Nachkommen werden uns dafür verantwortlich machen, daß wir ihr rechtmäßiges Erbteil vertan haben. Aber deren, die so sprachen, waren es nur wenige, ihre Stimme ward niedergeschrien von dem allgemeinen prahlenden Gerühme über den „Siegeszug der Industrie". Die Bedenksamen waren nur Vertreter der Wissenschaft, sicherlich berühmte Männer, wie Crookes und van Hise, aber keine „praktischen" Geschäftsleute, die die großen Aufgaben der Kultur verstanden. Und den Staatsmännern, die sich nur in seltenen Ausnahmefällen mit der Natur befassen, sondern nur mit der Politik und ein wenig mit Juristerei und Literatur, fehlte meistens das Verständnis für die wissenschaftlichen Berechnungen, die sie als wertlose Kuriositäten ansahen.

Es muß aber doch mit Befriedigung anerkannt werden, daß Zeichen einer Erkenntnis der Verwüstungen, die von den Konquistadoren unserer Tage angerichtet werden, sich

auch bei Männern in leitender politischer Stellung bemerkbar zu machen beginnen.

So schreibt z. B. der schwedische Gesandte in China und Japan, G. O. Wallenberg, daß die Betätigung „des Europäers viel zu oft auf Plünderung und Unterjochung hinausläuft". Die schrecklichen Grausamkeiten, die am Kongo und in Südamerika begangen wurden, um die Ureinwohner zur Hergabe ihrer Landeserzeugnisse an gewinnsüchtige Kaufleute zu zwingen, sind noch in aller Erinnerung. Sie waren ja Gegenstand parlamentarischer Debatten und politischer Abmachungen. In Amerika, wo die Raubgier und die Jagd nach dem Gelde größere Verwüstungen angerichtet hat als, wenigstens in neuerer Zeit, irgendwo anders, berief der Präsident der Vereinigten Staaten, Th. Roosevelt, ein warmer Naturfreund, im Jahre 1908 alle Gouverneure der verschiedenen Staaten zu einer Konferenz, um „festzustellen, wie lange die natürlichen Reichtümer noch reichen werden". Die Versammlung schlug vor, Kommissionen in den einzelnen Staaten einzusetzen mit dem Auftrage, zunächst eine Inventur über die vorhandenen Naturschätze aufzunehmen. Das Ergebnis dieser Aufnahme war eine Schrift im Umfang von drei Bänden (1909). Im gleichen, eben angegebenen Jahre forderte der Präsident Roosevelt Kanada, Neufundland und Mexiko auf, Beauftragte zu senden, die gemeinsam mit den Bevollmächtigten der Vereinigten Staaten diese wichtige Angelegenheit beraten sollten. Diese neue Konferenz schlug die Einberufung eines internationalen Kongresses vor. In Befolgung dieses Vorschlags wandte Roosevelt 1909 sich an die Regierungen aller Länder mit der Aufforderung, Delegierte nach dem Haag zu senden, um über Maßnahmen zur Erhaltung der Naturschätze zu beraten. Leider wurde Roosevelt von dem amerikanischen Kongreß darin nicht unterstützt und sein Aufruf an die Regierungen hatte keinen Erfolg. Und doch handelte es sich hier um

einen außerordentlich wichtigen, alle Völker berührenden Gegenstand.

Da kam der Krieg und verdrängte alles andere. Nun, da er vorüber ist, können wir die grausamen Verwüstungen überblicken. Wir haben bitter erfahren, was der Mangel an Kohle und Metallen bedeutet. Wir haben einen Vorgeschmack von dem bekommen, was unseren Nachkommen nach einigen hundert Jahren droht, wenn es uns nicht gelingt, bald einen vernünftigeren Haushalt einzuführen.

Die der Menschheit zur Verfügung stehenden Naturschätze sind zweierlei, ganz verschiedener Art: materielle Schätze und Energieschätze. Die ersteren sind in streng begrenzten Mengen auf der Erde vorhanden und sie sind es, mit denen wir haushalten müssen. Die letzteren strömen uns von der Sonne zu und es steht nicht in unserer Macht, sie zu mehren oder zu mindern. Was wir tun können, ist einzig und allein, sie so vorteilhaft als möglich auszunützen. Doch besteht noch eine Zwischengruppe zwischen diesen beiden Hauptgruppen, und zu dieser gehören die wertvollen Dinge, die von der Sonnenenergie aus wertlosen Stoffe erzeugt werden, nämlich was von den Pflanzen gebildet und angesammelt wird und in den Erträgen der Felder, Wiesen und in den Schatzkammern der Wälder uns zugute kommt. In Fällen, wo der Nachwuchs nur langsam erfolgt, müssen wir unter strenger Rücksichtnahme auf die Bedürfnisse der Zukunft wirtschaften.

Die Schätze an materiellen Dingen liegen im Bereich der anorganischen Natur. Es sind vor allem die wertvollen Mineralien und die Kohle. Darüber hat man, wie schon erwähnt, eine Art von Inventur aufgenommen, deren Ergebnis in wenige Worte zusammengefaßt werden kann. Die Mineralien, aus denen wir die für den täglichen Gebrauch verwandten Metalle gewinnen, werden bei dem jetzigen Verbrauch im Laufe einiger hundert Jahre erschöpft sein. Da-

zu sind die förderungswerten Eisen-, Kupfer-, Zink-, Zinn- und Bleierze und die fossilen Brennstoffe zu rechnen. All diese werden früher als die anderen Rohstoffe zu Ende sein. Am schlimmsten steht es mit dem für viele Zwecke nötigen Steinöl. Die Ölfelder in den Staaten Pennsylvanien und New York, wie auch die im westlichen Virginien sind schon so gut wie geleert. Nur durch die Inangriffnahme neuer Quellen ist es möglich gewesen, in dem rasenden Tempo, das unsere „Zivilisation" charakterisiert, die Produktion in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts innerhalb von 20 Jahren zu verdoppeln. Es ist gar nicht zu bezweifeln, daß die neuen Petroleumquellen in Kalifornien, Oklahoma usw. ebenso schnell erschöpft sein werden, wie die alten in Pennsylvanien, und daß die Vereinigten Staaten bald ohne diese Einkommensquelle dastehen werden. Neue weitgestreckte Petroleumfelder werden ja fortgesetzt in verschiedenen Welteilen eröffnet, zuletzt noch in Mexiko und in Persien, aber sie werden auch nicht lange reichen. — Spricht man von der Sicherung der Zukunft des Menschengeschlechtes, so muß man bedenken, daß einige tausend Jahre ein viel zu kurzer Zeitraum sind. Recht bezeichnend ist die noch nicht achtjährige Lebensdauer der Naturgasquelle in Neuengamme bei Hamburg. Um den Menschen die Benutzung des Petroleums für längere Zeit zu sichern, muß dessen Anwendung als Schmiermittel und zur Licht- und Krafterzeugung auf ein Minimum herabgebracht werden. Das kann sicherlich in hohem Maße durch Verwendung von Kugellagern, von elektrischem Licht und Kraft und von Spiritus als Brennstoff erreicht worden.

Schwerer ist die Kohlenfrage. Man ist der Meinung, daß die Steinkohle im allerhöchsten Falle noch tausend Jahre reichen könne, aber man hat berechnet, daß schon lange vor diesem Zeitpunkt die abbauwürdigen Kohlenvorkommen in England und allgemein in Europa erschöpft sein werden.

Was der Verlust der Steinkohle für die Menschheit bedeuten wird, läßt sich ahnen. Man muß die Folgen dieses Verlustes dadurch zu mindern suchen, daß man auf einen langsamen Übergang hinarbeitet. Darum ist der Verschwendung von Steinkohle bei der Förderung, von der es heißt, daß für jede Tonne geförderter Kohle eine halbe Tonne verwüstet wird, so weit als möglich Einhalt zu tun. Die Ausnutzung der bei der Verbrennung der Kohle erzeugten Wärme muß gesteigert werden; es ließe sich durch richtige Maßnahme wohl die Hälfte sparen. Mit dem wertvollen Steinkohlenteer müßte ebenfalls sorgfältiger umgegangen werden, als es gegenwärtig geschieht, damit die Farbstoffindustrie nicht geschädigt wird. Vor allem aber müssen die Wasserkräfte bis aufs äußerste ausgenutzt werden und an geeigneten Stellen Sonnenmaschinen und Windmotoren aufgestellt werden. Die Brennstoffe sind, einmal gebraucht, für alle Zeiten verloren, dagegen werden die Metalle, wenn sie einmal ihren Zweck erfüllt haben, durch Umarbeiten und Umschmelzen wieder für andere Zwecke nutzbar. Möglicherweise wird die in der Luft infolge der Verbrennung sich anhäufende Kohlensäure dadurch indirekt nützen, daß sie zur Förderung des Pflanzenwachstums oder zur Verbesserung des Klimas beiträgt. All dem zum Trotz wird doch nach wenigen Jahrhunderten die Menschheit dem vollständigen Mangel an fossilem Brennstoff gegenüberstehen.

Etwas anders verhält es sich mit den Metallen oder, richtiger gesagt, mit ihren Erzen. Die Erze des Bleis, Zinks, Zinns und Kupfers, besonders die Edelmetalle führenden Mineralien sind die seltener vorkommenden. Das Zink wird zur Hälfte zum Galvanisieren des Eisens, und das Zinn viel als schützender Überzug und zu Staniol verwandt. Diese Überzüge gehen zum größten Teil verloren, nachdem sie einmal gebraucht worden sind. In den letzten Jahren hat man doch wenigstens das Zinn auf elektrischem Wege

aus den Verzinnungen mit Erfolg wieder zu gewinnen gesucht. Es geht aber anderseits noch ein erheblicher Teil in der Färberei verloren, wo es als Beizmittel verwandt wird. Auch vom Zink geht noch nach einmaligem Gebrauch verloren, was als Zinkweiß, als Anstrichfarbe verwendet wird, wohl ein Fünftel. Vom Blei verlieren wir den dritten Teil ebenfalls als Malerfarbe, das Bleiweiß. Die Gefahr liegt also nahe, daß diese drei Metalle immer mehr, und zwar in recht schnellem Tempo, verteuert werden, und man muß darauf bedacht sein, Ersatzmittel für sie zu finden, und diese wären vielleicht im Baryt- und möglicherweise im Titanweiß gegeben. Außerdem muß die große Verschleuderung bei der Förderung und nachherigen Verarbeitung dieser Erze eingeschränkt werden, denn dadurch könnten die Ausbeuten verdoppelt werden; das betrifft hauptsächlich das Blei und das Zink. Das Kupfer wird hauptsächlich zu elektrischen Maschinen und als Leitungsmaterial gebraucht (für diesen letzteren Zweck kann es durch Aluminium ersetzt werden) und für Hausgerät. Vom Kupfer geht nicht viel verloren, da es immer wieder von neuem verwandt werden kann. Da der Kupferpreis schon bedeutend gestiegen ist und wahrscheinlich noch weiter steigen wird, so werden auch solche Erze, die wegen ihrer Geringhaltigkeit früher nicht beachtet wurden, jetzt verarbeitet, was sicherlich noch zunehmen wird. Auch bei den anderen hier genannten Metallen wird es so geschehen.

Die Edelmetalle Gold und Silber werden in der Hauptsache zu Münzen verarbeitet. Durch deren Abnutzung geht ein Teil dieser Metalle verloren. Zur Abhilfe wird Papiergeld vorgeschlagen. Davon ist während des Krieges überall Gebrauch gemacht worden. Diese Metalle werden auch zu Schmuckgegenständen verarbeitet und als Überzüge über unedle Metalle ausgebracht. Im ersteren Falle geht wohl wenig von ihnen verloren, dagegen werden sie aus Ver-

goldungen und Versilberungen wohl kaum zurückgewonnen werden. Auch technisch wird, in der Photographie und in der Medizin und zu chemischen Zwecken, Silber und in geringerem Maße auch Gold verbraucht. Davon wird nur ein sehr geringer Teil zurückgewonnen werden. An Golderzen sind große Reserven, wenn auch zum größten Teil sehr geringwertige Reserven vorhanden. Mit dem Silber ist es etwas schlechter bestellt. Diese Metalle haben den Vorteil, daß sie, namentlich das Gold, in Schatzkammern angesammelt und vor Vernichtung bewahrt werden. Das Silber, das im vergleichsweise hohem Maße industriell verwandt wird, wird wahrscheinlich dem Golde gegenüber noch weiter im Preise steigen. Auch das zu den edlen Metallen gerechnete Platin ist in unerhörtem Grade verteuert worden. Nach diesem Metalle besteht eine große Nachfrage, da es als Katalysator bei Kontaktverfahren dient, aber auch zu Schmucksachen verarbeitet wird. Letztere Verwendung ist während des Krieges in vielen Ländern verboten gewesen. Für den Chemiker ist die Verteuerung des von Chemikalien fast unangreifbaren Platins, das für Tiegel, Schalen, Destillierapparate unentbehrlich ist, besonders schmerzlich. Es wird nun an seiner Stelle Gold verwandt, in einigen Fällen auch Nickel.

Das unvergleichlich wichtigste von allen Metallen ist das Eisen. Auch für dieses stellte die von dem 1910 in Stockholm tagenden Geologenkongreß aufgenommene Inventur ein sehr ungünstiges Horoskop. Das Eisen kommt außerordentlich häufig in der Natur vor. Macht es doch 4,2 v. H. der Erdrinde aus (vgl. S. 40). Eisenerzvorkommen gibt es in allen Weltteilen sehr reichlich, die aber wegen ihrer Armut den Abbau nicht lohnen. Sollte aber das Eisen teurer werden, so werden auch diese herangezogen werden. Man fängt aber auch an, sparsamer bei der Förderung und Verarbeitung mit den Erzen umzugehen und man überzieht die

fertigen Eisenwaren mit schützender Emaille oder mit Farbe. Eisenschrot wird sorgfältig gesammelt und zur Stahlbereitung nach dem elektrischen Verfahren von Héroult verwandt. Übrigens wird man auch dazu kommen, das Eisen durch Aluminium in vielen Konstruktionen zu ersetzen. Auch der Zement hat schon vermindernd auf den Eisenverbrauch gewirkt.

Trotz alledem hat der Hunger nach Eisen und Kohle unzweifelhaft sehr stark zu dem Ausbruch des Krieges beigetragen. Während des Krieges hörte man beständig die deutschen Geologen und Industriellen es aussprechen, daß der Erwerb der großen Minettefelder in Lothringen und der Kohlengruben in Belgien und Polen eine Lebensfrage für Deutschland sei. Mit deren Hilfe sollte Deutschland die Weltherrschaft erobern. Und ebenso sind die Friedensbedingungen der getreue Ausdruck für das Kriegsziel der Gegenseite, da die wichtigen Eisenerzfelder in Deutsch-Lothringen und Kohlenfelder Deutschland entrissen wurden.

Das Metall der Zukunft ist vor allen das Aluminium. Es wird fast ausschließlich aus dem Bauxit dargestellt, der in großen Mengen in Frankreich, Amerika und Indien vorkommt. Während des Krieges ist in Deutschland von Buchner eine Methode zur Darstellung des Aluminiums aus Kaolin oder kaolinreichem Ton ausgearbeitet worden, die von großer Bedeutung sein dürfte, und Viktor Goldschmidt in Christiania hat ein Verfahren zur Gewinnung desselben aus Labradorstein angegeben, das auch wahrscheinlich von großem Wert werden kann. Das Aluminium bildet sehr wertvolle Legierungen, unter anderem mit Magnesium, das ebenfalls sehr häufig im Mineralreich vorkommt (vgl. S 40). Irgendeine Gefahr, daß die Rohstoffe für diese Metalle je aufgebraucht sein würden, ist kaum denkbar.

Der Rohstoff für die keramische und die Glasindustrie, nämlich die Kieselsäure und Silikate, ist in unübersehbarer

Menge vorhanden; bestehen doch 60 v. H. der Erdrinde daraus. Der Verbrauch darf daher in noch so gesteigertem Maße weitergehen, eine Befürchtung, daß das Material einmal zu Ende sein werde, ist hier nicht am Platze.

Von den übrigen Rohstoffen haben wir Kalk und Kochsalz, als feste Mineralien und im Meerwasser gelöst, in solcher Fülle, daß wir auch derentwegen nicht besorgt zu sein brauchen. Etwas bedenklicher steht es mit den Kalisalzen, deren Verbrauch schon in ebenso sich steigerndem Maße zunimmt, wie der des Eisens und der Kohle. Kali ist in nicht unbedeutenden Mengen in der Erdrinde, im Feldspath und in anderen Mineralien enthalten, aber die Gewinnung desselben in Form eines löslichen Salzes ist recht schwierig. Wie im vorhergehenden Kapitel schon gesagt ist, dürften die Kalisalzlager, den jetzigen Verbrauch vorausgesetzt, ungefähr 10 000 Jahre reichen. Würde aber dieser Verbrauch auch stark gesteigert werden, was sehr zu wünschen ist, so hätte man doch keine Ursache, sich der Befürchtung wegen einer Erschöpfung dieser Lager hinzugeben, weil es wahrscheinlich ist, daß noch neue Kalivorkommen sowohl in Europa, als auch besonders in den anderen, noch wenig durchforschten Erdteilen sich finden werden. Das deutsche Kalimonopol ist auch schon durch die Abtretung des Elsaß an Frankreich und die Funde in Katalonien durchbrochen worden.

Die Phosphate betreffend ist zu sagen, daß die Vorkommen in Florida und Südkarolina nicht unerschöpflich sind. Ärmere Phosphatvorkommen finden sich reichlich in der ganzen Welt und können aufgenommen werden, wenn, wie vorgeschlagen, die Vereinigten Staaten die Ausfuhr ihrer Phosphatvorräte verbieten sollten. Übrigens ist der Phosphatverlust durch die Düngung mehr scheinbar als wirklich. Denn das, was die Pflanzen nicht aufnehmen, das bleibt so gut wie vollständig in der obersten Erdschicht, aber auch

der von den Gewächsen aufgenommene Anteil wird dem Felde wieder zurückgegeben. Das gilt ebenfalls, wenn auch im geringeren Maße, vom Kali.

Das dritte Düngemittel, die Stickstoffverbindungen, haben früher schwere Sorge verursacht, da es doch klar war, daß die Lager von Chilesalpeter bei dem schnell zunehmenden Verbrauch nicht länger als einige Jahrzehnte aushalten würden. Dadurch, daß man später weniger ergiebige Fundstätten auszubeuten begann, mag die Schätzung auf etwa hundert Jahre sich erhöht haben. Nun ist es den Chemikern gelungen, den Stickstoff der Luft zu binden, und damit sind alle Befürchtungen für Stickstoffmangel geschwunden.

Für Soda, Chlor und Chlorkalk gilt dasselbe wie für das Kochsalz. Es wird immer möglich sein, diese wichtigen Chemikalien herzustellen.

Zu den allerwichtigsten, nicht metallischen Rohstoffen gehört der Schwefel, aus dem die Schwefelsäure und die Schweflige Säure (für die Zellulosefabrikation) gewonnen werden. Der Schwefel findet sich indessen reichlich in der Natur, nicht bloß auf Sizilien, woher er früher fast ausschließlich geholt wurde, sondern auch in Louisiana und in den vulkanischen Gegenden überall auf der Erde. Außerdem hat man den Schwefelkies zur Verfügung, der häufig in der Natur vorkommt, und sollten diese Quellen auch versiegen, so kann man die Schwefelsäure aus dem in mächtigen Mengen vorkommenden Gips durch Glühen mit der noch reichlicher vorhandenen Kieselsäure bereiten.

Der in allen Säuren als Ion enthaltene Wasserstoff ist beinahe überall im Wasser geboten; der Sauerstoff sowohl im Wasser als auch in der Luft.

Alles in allem können wir zu unserer Inventarisierung der anorganischen Rohstoffe sagen, daß es eigentlich nur die fossile Kohle samt dem Petroleum (und dem Naturgas) sind,

die die größte Sorge verursachen. Es ist wohl denkbar, daß die Kohle und Petroleum erzeugenden Länder sich einmal genötigt sehen werden, die Ausfuhr dieser Materialien zu verbieten oder mindestens sie mit einem hohen Ausfuhrzoll zu belegen. Es ist darum äußerst wünschenswert, daß die einschlägigen Verhältnisse durch internationale Übereinkommen geregelt werden, bevor die Zeit der Not eintritt. Auf jeden Fall muß mit diesen Stoffen mit größter Sparsamkeit schon jetzt umgegangen werden.

Etwas besser steht es in dieser Beziehung mit den Eisenerzen, wie mit den Kupfer-, Blei-, Zinn- und Zinkerzen. Aber auch bei diesen müßten zur rechten Zeit Maßregeln getroffen werden, um große Störungen zu vermeiden. Es muß dem Raubbau und der maßlosen Gewinnsucht ein Hemmschuh angelegt werden.

Wir kommen nun zur Zwischengruppe. Dazu gehört die Erzeugung von Lebensmitteln, die unter allen Umständen erhöht werden muß. Die trockenen Landstriche müssen, wie es schon in Amerika geschieht, mit künstlicher Bewässerung versehen werden, wobei jedoch eine gewisse Vorsicht zu walten hat. In diesen Strichen ist die Erde, mit Ausnahme der obersten Schichten, häufig mit Salzen, gewöhnlich alkalischer Natur, durchsetzt, die, sobald Wasser von oben zu ihnen gelangt, aufgesaugt werden und die Gewächse verderben. Sehr traurige Erfahrungen sind in dieser Beziehung in Australien und in Amerika gemacht worden. Es ist sogar so weit gekommen, daß tiefliegende Flächen durch eine übertriebene Bewässerung in Sumpfland verwandelt worden sind. So war z. B. das Yakimatal in Washington früher infolge mangelnder Niederschläge eine Wüste. Nachdem es durch Irrigation in fruchtbares Land umgewandelt worden war, ist es schließlich durch allzukräftige Bewässerung vollständig verdorben. Anderseits ist es oft von großem Vorteil, Sumpfland mit Gräben zu durchziehen. Man kann hier-

bei beackerbares Land oder auch Waldwuchs gewinnen. Das größte derartige Unternehmen ist die von den Holländern ausgeführte Trockenlegung des Haarlemmer Meeres, dessen 183 qkm umfassender fruchtbarer Boden tiefer liegt als das Meeresniveau, und durch ununterbrochenes Pumpen trocken gehalten wird. Man beabsichtigt auf dieselbe Weise einige fruchtbare Landstrecken wiederzugewinnen, die in mittelalterlicher Zeit (1219—1287) durch Meereseinbrüche verwüstet worden sind und nun unter den Wässern des Zuider Sees und des Dollart liegen. Aber auch hierbei ist Vorsicht am Platze. Es ist nicht nur einmal vorgekommen, daß man nach Beseitigung des überstehenden Seewassers auf einen Boden kam, der ganz untauglich für den Ackerbau war. Durch die Gräben wird auch die Verdunstung des mit den Niederschlägen herabkommenden Wassers vermindert. Das Wasser sammelt sich in den Gräben und fließt schnell ab, Überschwemmungen anrichtend und die für die Wasserkraftwerke nötige gleichmäßige Zuströmung unterbrechend. Prof. Th. Homén in Helsingfors hat die große Gefahr sehr eindringlich hervorgehoben, die mit den unüberlegten, früher so gepriesenen Trockenlegungen, verbunden ist.

Der angebaute Boden muß in guter Pflege gehalten und darf nicht ausgesaugt werden. Es gehört viel Arbeit dazu und es geht viel Zeit verloren, um ihn wieder zur vollen Kraft zu bringen. Es ist Sache der Gesetzgebung zu verhüten, daß keine Unkrautplage einreißt. In Amerika wird darüber geklagt, daß die früher so üppigen Weidegründe in Neu-England schon halb mit Unkraut, besonders mit der kanadischen Distel, überzogen sind.

Ein weiterer sehr wichtiger und in seiner Wichtigkeit immer zunehmender Gegenstand ist der Wald. Früher hat man es als ein sehr bequemes Verfahren angesehen, den Wald niederzubrennen und in dem so gewonnenen Rodeland

einige Jahre lang zu säen. Nichts ist schrecklicher als der Anblick von Wäldern, über die das Feuer hingerast ist. Da stehen die wenigen geschwärzten Skelette alter Waldbäume zwischen dem vom Feuer bloßgelegten Gestein. Noch mehr hat der Kahlschlag geschadet. Da waschen Regengüsse die dünne Humusdecke weg und es entstehen traurige Wüsteneien. Das ungehemmt niederströmende Wasser verursacht Überschwemmung, und hat es sich verlaufen, so stehen die Flußbetten trocken. Dadurch sind ehemals fruchtbare und stark bevölkerte Landstriche in den Mittelmeergebieten in öde Wüsten verwandelt worden. Auch bei uns in Schweden und in Dänemark sind alte prächtige Waldtrakte in für den Ackerbau unbrauchbare Heideländer oder, näher an der See gelegen, in kahle Klippenfelder oder Sandflächen verwandelt worden. Man versucht nun, diese Strecken unter Aufwendung großer Kosten wieder aufzuforsten. Aber es gehört eine lange Zeit dazu, bevor dieser durch Unwissenheit oder durch törichte Rücksicht auf den Schiffbau angerichtete Schaden wieder gutgemacht werden kann. Die unerhörte Ausrodung von Wäldern in den Vereinigten Staaten weckt große Besorgnisse.

Diese großen Schätze zu retten, die durch die Verschleuderung der Stoffe und den mangelhaften Schutz des Waldes und des Ackerlandes gefährdet werden, ist Sache des Staates, der überall überwachen und, wo nötig, eingreifen muß.

Zum Schluß sei nochmals an die Energieschätze gedacht. Diese fließen in letzter Linie sämtlich aus der Sonne. Den Sonnenschein in irgendeinem Maße zu ändern, steht außerhalb unserer Macht. Hierzu würde eine große Veränderung des Klimas erforderlich sein. Etwas könnte ja durch umfangreiche Trockenlegungen und Ausrodung von Waldungen erreicht werden. Aber das würde höchstens eine kleine Verminderung der Bewölkung herbeiführen, auf

irgendeine größere Wirkung wäre jedoch nicht zu rechnen. Auf die Kraft der Sonnenmaschine würde man durch menschliche Eingriffe in die Sonnenstrahlung nie einwirken können. Ebenso ist es undenkbar, daß wir jemals die Stärke des Windes würden irgendwie beeinflussen können. Eine starke Vermehrung des Kohlensäuregehaltes in der Luft infolge der Verbrennung fossiler Kohle könnte wohl die Wärmeabsorption in den höheren Luftschichten etwas vermehren und dadurch die Temperaturunterschiede in den verschiedenen Weltgegenden etwas vermindern, und das würde zu einer Abschwächung der Winde führen. Dadurch würde der Effekt der Windmotoren beeinflußt werden. Aber viel könnten wir nicht erreichen, wenn auch die gesamte Menschheit daran arbeitete.

Die wichtigste Wirkung der Sonnenstrahlung auf von uns nutzbare Energie ist — außer der Anhäufung derselben in den Pflanzen, womit wir uns schon beschäftigt haben — diejenige, die wir an Wasserfällen wahrnehmen. Diese Kraftquellen können durch menschliche Eingriffe weder vermehrt noch vermindert werden, wohl aber können sie besser oder schlechter ausgenutzt werden. Hier gilt es, die fließenden Wassermengen so auszugleichen, daß sie das ganze Jahr hindurch möglichst unverändert bleiben. Dazu müssen Talsperren durch Abdämmung unserer Seen errichtet werden mit der Vorsicht, dabei wenigst möglich fruchtbares Land unter Wasser zu setzen. Dann dürfen auch in den Zuflußgebieten weder zu viele Abzugsgräben noch auch Kahlschläge ausgeführt werden, da das im geraden Gegensatz zu einer Bewahrung der Wässer wäre. Das Große an diesen Kraftquellen ist — wie bei den vorhin angeführten minderwichtigen — daß sie nicht, wie die fossilen Brennstoffe, durch den Gebrauch erschöpft werden.

Im übrigen gilt es in der Chemie, wie es auch für jede weise Haushaltung gelten sollte, nach dem in der

ganzen englisch sprechenden Welt gebrauchten „Gebot des Chemikers“:

„Thou shalt not waste“

zu handeln. Du sollst nicht vergeuden, du sollst nichts zerstören, weil es dir wertlos erscheint. Das betrifft die sogenannten Abfallprodukte, die beachtet werden müssen, damit die Arbeit die höchstmögliche Ausbeute schafft. Darin ist auch die Fürsorge für die Zukunft eingeschlossen, wodurch der Mensch vom Zustande des Wilden zum hohen Standpunkte der Zivilisation gehoben wurde.

Namen- und Sachregister.

Aach 277.
Abbe 127/128.
Abfallprodukte 350.
Abi ben Isa 284.
Abkühlung, chem. Zerfall verursachend 250.
Ablagerungen, sedimentäre 155.
— im Meere 148.
— chemische, im Meere 183/184.
Ablauflose Seen 181, 193—195.
Abraumsalze 192.
Abscheidung von Wasserstoff, katalytisch. 263.
Acheson 241.
Achromatismus 126.
Ackererbsen 325.
Ackermann 211.
Additive Eigenschaften 223.
Adepten 9.
Adrenalin 287.
Affinitätstabellen 26.
Agglutinine 257.
Aggregatzustände 3, 4.
Agricola 11, 76.
Ägypten 7/8, 97, 119, 266.
Akkumulatoren (Sammelbatterien 215/216, 232—234.
Alaun 55, 260, 265.
Alaune 17.
Alberuni 9.
Alchemie 8, 9.
Alchemisten 13, 37, 79.
Alchemistische Zeichen 37/38.
Aldehyde 70.
Alexandria 119.
Alexandrinische Schule 20.
Algen, kalihaltig 193.
— kalkabsondernd 152/153.
Algolfarben 275.
Alizarin 272.
— Statistik 272.
Alkalien 9, 15, 17.
— flüchtiges u. fixe 15.
Alkalikarbonate 253.
— -metalle 37.
Alkohol 55, 58, 179, 251/252, 296/297, 314, 318.
Alkohole, mehrwertige 300.
— synthetische Bildung 318.
Alraun 284.
Altern des „Invar" 88.
Aluminium 39, 40, 66, 70, 78, 82, 101, 102, 139, 146, 240, 341, 343.
Aluminiumbronze 95.
Aluminium, elektrische Leitfähigkeit 102.
Aluminiumchlorid 177, 264.
Aluminiumlegierungen 241.
Aluminiummessing 95.
Aluminiumoxyd 108.
— Schmelzpunkt 115.
Aluminiumsilikat 121, 123.
Aluminiumsulfat 55.
Aluminothermie 66—68.
Alunit 332.
Alypin 284.
Amalgam 70, 98, 230.
Amalgamieren 230.
Amidoanthrachinon 275.
Aminosäuren 318/319.
— Fütterungsversuche 318/319.
Ammoniak 15, 25, 33, 167, 195, 196, 197, 240, 251, 262, 322.
— Blutgift 255.
— Oxydation durch Bakterien 322.
— — durch Verbrennung 262.

Ammoniak-Salze 195, 248.
— Soda 269/270.
— Verfahren von Haber 251, 260—262.
Ammoniumchlorid 171.
Ammoniumkarbonat 325.
Ammoniumnitrat 34.
Ammoniumphosphat 55.
Ammoniumsulfhydrat 302.
Ammoniumsulfat 167, 325/326.
Ammoniumverbindungen, anormale Dampfdichte 245.
Amorphe Stoffe 73.
Amphibol 123.
Amphotere Stoffe 220, 280, 300.
— Elektrolyte 220, 280, 300.
Amylazetat 283.
Amylisovalerianat 282.
Amyloid 299.
Amylsalizylat 282.
Analyse 9, 26.
— quantitative 26.
— qualitative 26.
Analytische Chemie 222.
— Reaktionen 222.
Anämie, perniziöse 290.
Anästhetika 274, 287.
Ananasessenz 282.
Anaximenes 2.
Andalusit 123.
Anetol 282.
Anhydrid, Schwefelsäure- 261.
Anilin 290.
Anisöl 282.
Anode 96, 225.
Anodenraum 225.
Anodenschlamm 96, 239.
Anormale Gasdichte 245.
Anthrachinon 272.
Anthrazen 271/272, 275.
Anthrazit 163, 165, 166/167, 241.
Antidotarium 284.
Antifebrin 285.
Antike 3.
Antimon 29, 38/39, 92, 98, 99, 100, 162.
Antipyrin 285.
Antiseptika 284, 291.
Antitoxine 255, 291.
Apatit 146, 327.
Apfelessenz 283.
Apfelsäure 25, 282.
Apocyneen 306.
Äquivalent 31, 278.
Äquivalentes Leitungsvermögen 226.
Äquivalente Mengen 219/220.
Äquivalente Elektrizitätsmengen 219/20.
Araber 7, 12, 21.
Aralsee 181, 194.
Arbeit mit dem galvanischen Elemente 236/237.
Archimedes 4, 20, 26, 210.
Argon 37, 196.
Aristoteles 3—6, 21, 76.
Aromatische Verbindungen 282.
Arrhenius 255/256.
Arsen, Arsenik 7, 80, 83, 92, 93, 100, 162, 262.
Arsenchlorid 11.
Arsenikpräparate 290.
Arsensäure, Arsenige Säure 25, 290.
Artocapeen 306.
Arzeneien 8, 265.
aes brundusinum 92.
Asbest, platinierter 261.
Asche, vulkanische 148.
Aschenbestandteile, Aufnahme derselben durch die Pflanzen 323/324.
Aßuan 211.
Asparigin 334.
Aspdin 132.
Asperula odorata 282.
Asphalt 171, 178.
Aspirin 285.
Aston 87.
Astrologie 14.
Atacama-Wüsten 196.
Atharver Veda 8.
Äther 257, 284, 297—299.
Ätherische Öle 281/282.
Äthylazetat (Essigäther) 251/252, 259, 282.
Äthylbutyrat 282.
Äthylen 32, 33.
Äthylschwefelsäure 257/258.
Atlantischer Ozean 182.
Atmung 10, 23, 62, 63.
Atmen der Pflanzen 63.

Atmungsprozeß 25, 29, 62 bis 64.
Atome 6, 22, 30, 32, 35, 36, 37, 221.
Atome, gleiche Anzahl in gleichem Gasvolumen 35.
Atomgewichte 34, 39, 40, 41/42.
— Bestimmung 42.
— Einheit 41, 42.
Atomlehre, Atomtheorie 22, 31, 35, 36.
Atoxyl 290.
Ätzbaryt 63.
Ätznatron 239/240.
Auerstrumpf 303.
Auflösung 16.
Auripigment 12.
Ausdehnung 4.
Ausfällung 16.
Automobilismus 177/178.
Avignon, Krappbau 272.
Avanturinglas 131.
Avogadro 36, 37, 244/245, 246, 249.
— Gesetz 244/245, 246.
Azetaldehyd 295.
Azetanilid 285.
Azeton 167, 251, 283, 295, 297.
Azetylchlorid 285.
Azetylen 171, 295.
Azetylsalizylsaures Natrium 285.
Azofarben 275.

Babylon 2.
Baco, Roger 7.
Baco von Verulam 21.
Badische Anilin- u. Sodafabrik 273.
Baeyer, Adolph 273, 315.
Baker 264.
Bakterien 69, 257, 279, 291, 318.
— ammoniakbildende 321.
— denitrifizierende 322.
— luststickstoffbindende 321.
— nitrifizierende 322.
— und Fruchtbarkeit 321/322.
Bakteriengifte 291.
Barium 218, 391.
Bariumkarbonat 63, 153, 253.
— Schmelzpunkt 153.
Bariumsilikat 121.
Bariumsulfat 253.
Bariumsuperoxyd 66, 68.
Barometer 98.
Barret 82, 86.
Baryt 25.
Barythydrat 63.
Base ⇌ Salz 220.
Basen, alkalische, Gewinnung 153.
— schwache 228, 246.
Basilus Valentinus 98.
Baudin, Thermometer 126.
Baumwolle 267, 293, 296, 300.
— Industrie 296.
Baumwollsamenöl 262.
Bauxit 70, 102 109, 115, 146/147, 343.
Baykogarn 304.
Beccaria 217.
Béchamp 290.
Becher 24.
Becker 195.
Benedicks 86.
Benzin 178.
Benzoesäure 11.
Benzoesäurederivat 287.
Benzol 257, 268, 271, 282.
Benzolderivate 172.
Benzolichtfarben 275.
Bergkristall 118, 125.
Bergman 24, 26, 30, 31.
Berlinerblau 222.
Bernsteinsäure 11.
Berthelot, D. 315.
Berthelot, M. 7, 201, 251, 313.
Berthollet 35, 43.
Berzelius 34, 35, 36, 39, 218/219, 257, 320.
— chemische Zeichen 39.
— elektrochemische Theorie 218/219.
Besorgnisse wegen der Steinkohlen, des Erdöls und der Rohstoffe 174—180.
Bessemerverfahren 81.
Betonbau 136.
Bevan 302.
Bewässerung, künstliche 346/347.
Beweglichkeit der Ionen 226.
Birkeland und Eyde 250, 326.

Birnenöl 283.
Bittermandelöl, künstl. 282.
Bjerrum 249.
Blattgold, unechtes 95, echtes 97.
Blattgrün 314.
Blattkupfer 69.
Blei 8, 38/39, 92, 98/99, 100, 102, 112, 157, 162, 341.
— weißes, schwarzes 98.
— gewöhnliches 157/158.
— aus Uran 157/158.
— Giftigkeit 99.
— und Helium 157.
Bleiakkumulator 232—234, 237.
Bleichmittel 68/69, 71.
Bleichflüssigkeit 239.
Bleiglätte 27, 112.
Bleikammerprozeß 260, 268.
Bleinitrat 53.
Bleioxyd 27, 112, 233.
Bleischwamm 233.
Bleisilikat 121.
— reines 127.
Bleisulfat 163, 233, 237.
Bleisuperoxyd 53, 71, 232/233, 237.
— weiß 112, 341.
Blumenthal 290.
Blut 10, 29, 63, 280.
Blutlaugensalz 222.
Blutwärme 29.
Bodenaussaugung durch die Pflanzen 324.
Bodenbearbeitung 321.
Bodenbewässerung 346.
Bodenertrag 319.
Bodenlüftung 321.
Bodenverarmung 323.
Bodenverschlammung 325/326.
Boeke 153.
Boe Silvius 10.
Boerhave 24.
Böhmisches Glas 120.
Bohn 275.
Bone 59.
Bor 25, 67, 218.
Borate 118.
Borax 115, 194—196.
Boraxsee 194.
Borsäure 112, 113, 142, 161, 195, 255.
Böttger 53/54.
Bourquelot 256.
Boussingault 320.
Boyle 15, 22, 23, 26, 52.
— Gesetz 23.
Boys 124.
Brahma 1.
Brand 27, 52.
Brandt 27.
Brauer 262.
Braunkohle 163—165.
— löslich in Alkalien 165.
Braunstein 54, 68, 125, 230, 269.
Breccie 150.
Brechungsvermögen, optisches 126.
Brechweinstein 11.
Bredig 246, 258.
Brennglas 49.
Brennstoffe, feste 158 ff.
— flüssige 175—179.
— fossile 159, 163/164.
— Asche, Feuchtigkeit, Heizwert 169.
— Forschungsinstitute 176/177.
Brennen der Tonwaren 111, 114.
Bridel 256.
Brillantgold 100.
Britanniametall 99.
Brom 37, 195, 239, 245, 332.
Bromkalium 104.
Bromoform 288.
Bronze 7, 75, 76, 80, 91—93.
Bronzezeit 92.
Bronzezeit, Ende 76.
Brown 82, 86.
Brun 140.
Brundusium 92.
Brüstlein 83.
Buchanan 185.
Buchner 314.
Buffon 14.
Bunsen 140.
— Element 230—237, 240.
— Brenner 55, 57.
Bürette 278.
Burgeß 87.
Butadien 307.
Butan 170.
Buttersäure 252, 316.
Butterester 316.

Cadiz 188.
Cadmia 100.
Cagliari 188.
Cahen 54.
Callaude Element 232.
Cannelkohle 165.
Cannizaro 37, 245.
Carara 155.
Cardona 193, 332.
Carlisle 218.
Carnalit 70, 103, 324, 330.
Caro 326.
Cato, M. Portius 319.
Cavendish 25, 26, 27, 30.
Cerfeuerzeug, Cereisen 49.
Cette 188.
Chamberlandfilter 111.
Chancel 51.
Chaos 1, 2.
Chazdonnet, K. de 301.
Chelles 72.
— Zeit 72.
Chemie 3, 8, 12—14, 34, 35, 37.
— analytische 222.
— pharmazeutische 283.
— und Brotfrage 313 ff.
— der Erdrinde 139 ff.
— des Wassers und der Luft 181 ff.
Chemische Fabriken, Deutsche 308—312.
— Großindustrie, England 268.
— Prozesse, Beschleunigung 242, 257.
— Reaktionen 223.
— — Verlauf 242 ff.
— Umsetzungen, zeitlicher Verlauf 258/259.
Chevenard 87.
Chevreul 317.
Chilesalpeter 104, 325/326.
China 12.
Chinin 291.
Chladni 41, 139.
Chlor 11, 25, 36, 39/40, 69, 71, 221/222, 239, 268/269.
Chlor-Ion 221.
Chloralhydrat 284.
Chlorammonium (Salmiak) 302.
Chlorat-Ion 222.
Chloride 141, 198.
Chlorierungsmittel 69.
Chloritschiefer 154.
Chlorkalium 71, 193, 240.
Chlorkalk 69, 239, 264, 267—269, 283, 291.
Chlorkalzium 201, 270.
Chlormagnesium 71.
Chlornatrium (Kochsalz) 16, 71, 103, 104.
Chloroform 283—285, 288.
Chlorophyll (Katalysator) 314.
Chlorophyllose Pflanzen 321.
Chloroxyd 51.
Chlorschwefel 306.
Chlorwasserstoff (Salzsäure) 25, 36, 42, 43, 69.
Chlorzink 299/300.
Chrom 67, 87—89, Schmelzpunkt 101.
Chromate 71, 253.
Chrommetalle 67, 91.
Chromoxyd 67.
Chromsäure 69.
Chromstahl 67, 89.
Clarke, F. W. 40, 143.
Clark-Element 235.
Claude 251.
Cohn 152.
Clumella 319.
Cordit 297.
Coutelle 307.
Crafts 244/245.
Cramer 77.
Cronstedt 27.
Crookes 336.
Cross 302.
Curie 84.
Cupronelement 232.

Dalton 31—39.
Daltons chem. Zeichenschrift 38/39.
Dampf 3.
Dampfdichte, anormale 245.
Dampfkraft und Wasserkraft 207 bis 210.
Daniel-Element 235.
Darwin 72.
Davy 58, 104, 218, 240, 320.
Day 141.
Debray 247/248.

Deimann 217.
Deltametall 102.
Demokritos 6, 22, 32.
Denitrifikation 302.
Derosne 53.
Desinfektionsmittel 69, 291.
Destillation von Holzabfällen 295.
Deutschlands Stellung in der chem. Industrie 271.
Deutsche Farbenfabriken 308 bis 312.
Deville, Ste. Claire 66, 246, 249.
Devon 156.
Dextrin 317.
Dextrose 256.
Diabas 149.
Diamant 168.
Diaphragma 239.
Diazofarbstoffe 275.
Dibromindigo 274.
Dichte 4.
Dichte der Erde 41.
Diffusion 245.
Dikalziumsilikat 134/135.
Dimethylanilin 263.
Dimethylbutadien 307.
Dinassteine 116.
Diphtheriegift 255.
Diphtherieantitoxin 255.
Dispersion 126.
Dissoziationstheorie, elektrolytische 220—228.
Dissoziation, anfängliche Schwierigkeiten 220, 242.
— Gesetze 227/228, 247.
— Grad 226, 243, 244.
— Einfluß der Verdünnung 226/229.
— bei hoher Temperatur 247 bis 249.
— und Verbrennungswärme 247—249.
— und Druck 247—249.
Disthen 123.
Dittmar 186/187.
Diuretika 286.
Dixon 264.
Dizyanamid 326/327.
Döbereiner 50, 59.
Dölter 161.
Dollart 347.
Dolomit 146, 154, 294.
Drake 177.
Dränrohre 111.
Drehöfen 134.
Drehscheibe 107.
Drüsenabsonderungen 280.
Duclaux 314.
Dulong 59.
Düngemittel 82, 319, 334/335, 345.
— Statistik 333.
— Verwendung 334.
Dünger, künstlicher 319/320.
— Stallmist 322.
Dyas 159.
Dynamit 297.

Ebonit 306.
Edelgase 37, 196.
Edelsteine, nachgeahmte (Straß) 127.
Edison 234.
Ehrlich 290.
Eichengrün 303.
Einhorn 287.
Eis 3, 4, 23.
Eiszeiten 73.
Eisen 39—41, 48, 70, 74—91, 102, 131, 139, 218, 313, 324, 342/343.
— in Grönland 74, 75.
— schwedisches 80.
— Bruchfestigkeit 81.
— reines, elektr. Leitungswiderstand 86.
Eisenchlorid 69.
— Dehnbarkeit 85.
— im Erdkern 139.
Eisenerze 75, 160—163, 174.
Eisenerzlager, Lake superior 154.
— Galvanisierung 66.
— Härtung 85.
— Haube 162.
Eisenindustrie 76.
— Schweden 80.
— kaltbrüchig 80.
Eisenkarbid 171.
Eisenkarbonat 154.
Eisenkerne 83.

Eisenlegierungen 76, 82—86 ff.
— magnetische und elektrische Eigenschaften 83, 86.
Eisenocker 159.
Eisenoxyd 65, 76, 125.
— mit Arsen als Katalysator 260.
Eisenoxydhydrat 146.
Eisenoxydul 125, 234.
Eisenoxydulsilikat 117.
Eisenrost 65.
— rotbrüchig 80.
— Salze 70.
— Säule in Kitub 76.
— Schmelzpunkt 84.
— Schwamm 234.
— in der Sonne 139.
Eisenspat Entstehung 154.
— Statistik 77—79.
— Umwandlungen 84/85.
Eisenvitriol 31, 260, 265.
— weiches 76.
Eiweiß, Spaltung 316.
Eiweißstoffe 220, 280, 313, 318, 321.
Eiweißähnliche Stoffe, künstliche 313.
Ekmann 294.
Elektrische Heizung 240/241.
Elektrischer Lichtbogen 240.
Elektrische Spannungsreihe 218.
Elektrisiermaschine 217.
Elektrochemische Industrieverfahren 238/239.
Elektrochemische Theorie 218/219.
Elektrizität und Chemie 217.
Elektrolyse 96, 219, 225, 238/239.
Elektrolyte, amphotere 220.
— starke 229, schwache 228/229.
Elektromagnete 83.
Elektromotorische Kraft 70, 230/231.
— — Berechnung 236/237.
— — Messung 234/235.
Elektron 221.
Elementaranalyse 126.
Elemente 1—5, 14, 22, 32, 39, 40.
— Verteilung im Erdkörper 40.
— galvanische 98, 100, 102, 230—237.
Elemente, galvanische, Polarisation 230.
— — unpolarisierbare 231/234.
Elixier 12, 13.
Empedokles 2, 6, 28.
Emulsin aus Mandeln 256.
Emulsion 317.
Energie 203.
Energiegehalt 200—203.
Energiequellen 200, 204.
Energieschätze 338, 348/349.
Englands chemische Industrie 268.
Engler 172.
Entglasung 118.
Einthoven 124.
Entzündungstemperatur 56.
Enzyme 252, 256, 258, 318.
Eosin 277.
Ercker, Lazarus 76.
Erde 2—5, 13, 14, 41, 139 ff.
— spez. Gewicht 25, 139.
Erdkern 139/140.
Erdmasse 140.
Erdöl 169, 171/172.
Erdpech 171.
Erdrinde 40 139—158.
— Alter 156—158.
— Schichtung 140, 149.
Ericsson 211.
Erythrit 300.
Erz 75, 159—163, 340 ff.
Erzgang 160.
Erzlager, Entstehung der 160.
Essich 62.
Essigäther (Athylazetat) 282.
Essigsäure 9, 11, 58, 167, 242, 251—253, 295.
Essigsäureanhydrit 303.
— Dissoziation 242/243.
Espartogras 294.
Ester 256.
Etrurische Tongefäße 117.
Eudiometrische Methoden 25.
Euklid 210.
Euphorbiaceen 306.
Explosive Umsetzung 258.

Fällung 17.
Famulener 260.
Faraday 59, 219 268.
— Gesetz 219, 226.

Farbbronze 95.
Farbenzerstreuung 126/127.
Farbstoffe 265.
— lichtechte 276.
Farraday 86.
Fayence 112—114.
Feldspat 108, 113, 116, 145/146, 187.
— Arten 143.
Fensterglas 119, 125.
Fermente 256, 258, 279.
— proteolytische 318.
Ferri-Ion 222.
Ferriverbindungen 65.
Ferrizyanverbindungen 223.
Ferrosilizium 82.
Ferrosulfat 31.
Ferroverbindungen 65.
Ferrozyanide 327.
Ferrozyankalium 222.
Feste Körper aus Pulver durch Druck 152.
Fette 252, 313, 316.
Fetthärtung 70, 263, 316.
Fettspaltung 263.
Fette Säuren 252, 316.
Feuchtigkeit 5.
Feuer 2, 3, 5, 14, 23, 38, 44, 45 bis 47, 55, 72, 202.
Feuer, ewiges 48.
Feuerfeste Mauersteine 116, 123.
Feuerluft 29.
Feuerstein 47, 49, 72—74.
Feuersteingruben 74.
Feuerstoff 19.
Feuerzeuge 47—51.
— pneumatisches 4, 50.
Figueiras 188.
Filmrollen 299.
— unbrennbare 304.
Firnisse 281.
Fischer, Emil 277, 286, 288, 315—318.
Fischöl 172.
Fischtran 263.
Flamme 14, 18, 55/56.
Flaschenglas 125.
Fliederessenz 282.
Flint 47, 150/151.
Flintglas 126/127.
Floridaphosphat 328.
Flözerze 159.
Fluidität 243.
Fluor 39—41.
Fluoreszierende Stoffe 276/277.
Fluoreszein 277/278.
Fluoride 141, 161.
Fluorkalzium (Flußspat) 118, 327.
Fluorsilizium 25.
Fluorwasserstoff 25.
Fluß, unterirdischer 277.
Flußmittel 117.
Formalin 291.
Formaldehyd 315.
Formeln, chemische 42.
Formierung der Akkumulatorplatten 233.
Fortschlemmung durch die Flüsse 147.
Fossilien in kristallinischem Schiefer 155.
Fossile Brennstoffe 64, 163 ff.
Foucaultsche Ströme 83.
Frank 321.
Frank und Caro 326.
Friedländer 274/275.
Frischen 81/82.
Frittporzellan 115.
Fruchtzucker 315, 317/318.
Fruktose 318.
Fuchsin 275.
Fumarolen 141, 195.

Gahn 27, 52.
Galmei 7, 100, 101.
Galvanische Elemente 98, 100, 102.
Galvanische Vergoldung, Versilberung, Vernickelung 238.
Galvanisiertes Eisen 66, 102.
Galvanometer 124.
Galvanoplastik 238.
Gangart 162.
Gärung 10, 22, 314.
Gärungspilze 279, 314.
Gas 3, 21, 31/32.
Gasanalyse 27.
Gasbeleuchtung 268.
Gase, Ausdehnungsgesetz 32.
— in Gesteinen eingeschlossen 142.
— des Luftmeeres 196.

Gase, gleichviel Atome in gleichem Volumen 35.
— Verbindungsverhältnisse nach Volumen 35/36.
— vulkanische 140.
Gasgesetze 243/246.
— Anwendung aufgelöste Körper und elektrolytische Dissoziation 246.
Gasöfen 55.
Gasreinigungsmasse 327.
Gassendi 22.
Gaudechon 315.
Gaultheria procumbens 286.
Gautier 142.
Gay-Lussac 32, 35, 36.
Geber 260, 266.
Gelöste Körper, Verhalten wie Gase 254.
Geologische Perioden 157.
Geologisches Thermometer 190.
Gerben 265.
Gerbsäure 25.
Gerste 324.
Geruch und Geschmack analytische Mittel 26.
Geschützguß 90, 92.
Gesteine mit Gaseinschlüssen 142.
— kristallinische 143/144.
— eisenhaltige 154.
— Neubildung 147, 149/150.
— Zersetzung 143/144.
Gewicht, spezifisches 4, 20.
Gicht 285.
Gifte 13, 255.
— für Katalysatoren 262/263.
Gilbert 320.
Glanzstoff-Fabrik Elberfeld 302.
Glas 11, 73, 118—131.
— Schmelzbarkeit 126.
— bleihaltiges 127.
— böhmisches 124/125.
— hartes, weiches 129.
— kalihaltiges 126.
— Kristall- 124.
Gläser, optische 126.
Glas, römisches 119/120.
— für Thermometer 126, 128.
— thüringer 125.
— undurchsichtiges 130.
Glasfabrikation 104, 119/120.
— in England und Amerika 129.
Glasieren, Glasur 110, 112/114.
Glasisolatoren 129.
Glasfärbemittel 131.
Glassätze 124.
Glätte 28, 112.
Glauber 11, 76.
Glaubersalz 11, 104, 269.
Glauberit 190.
Glaukonit 110.
Gleichgewicht bei physiologischen Vorgängen 255/256.
— abhängig von Druck und Temperatur 247.
— chemisches 43, 242/243, 250, 252/253, 259.
— Gesetz 246/247, 252/253.
— Konstante 252, 255/256.
Gleichgewichtverhalten 250, 252, 254, 256.
Gletscher 144, 147.
Glimmer 109/110, 118, 116, 143, 156.
Glimmerschiefer 154/155.
Globigerinenschalen 184.
Glockenguß 92.
Glühfäden für elektr. Lampen 301.
Glühlampen 89, 196.
Glukose 259, 315.
Glukoside 256.
Glyzerin 25, 240, 252/253, 263, 284, 300, 317.
Glyzerinester 316/317.
Gneis 142, 154/155.
Gold 7/8, 38/39, 74, 97, 101, 131, 201, 341/342.
Goldfunde von Mykene 97.
Goldmünzen 97.
Goldschmidt, Hans 66.
Goldschmidt, Victor 343.
Gräbe 272.
Gräben in Sumpfland 346/347.
Gradierwerke 192.
Graham 59.
Grammäquivalent 226.
Grammkalorie 200.
Granit 142, 155.
Graphit 155, 168, 234, 238.

Graphit, künstlicher 241.
— im Eisen 81.
— im Schiefer 158.
Graphitsäure 167.
Grauwacke 150.
Grenets Element 230.
Griechen 2, 7, 119.
Griechisches Feuer 265.
Grignards Reagens 264.
Grieß, Peter 275.
Grönland 74.
Große Kunst 7.
Großer Ozean 182.
Großer Salzsee 181.
Grubengase 168.
Gründüngung 321, 325.
Guano 330.
Guerike 23.
Guertler 87.
Guillaume 87/88.
Guldberg 228/229, 243, 252.
Guldberg und Waages Gesetz 228, 243, 246, 249, 252, 254, 256, 259.
Gummi 17, 51, 54.
Gußeisen 81/82.
Guttapercha 304.
Guye 42.
Guyton de Morveau 24.

Haarlemmer Meer 347.
Haber 240, 251, 326.
— Ammoniakverfahren 260, 326, 262.
Hackfrüchte 324.
Hadfield 76, 82/83, 86.
Hafer 324.
Halbkristall 126.
Halbporzellan 115.
Hämatit 154.
Hämolysin 255—257, 260.
Hardfibre 299.
Harnsäure 25.
Harnstoff 334.
Harris 307.
Härte des Wassers 26.
Harun-al-Raschid 11.
Hata 290.
Haushalten mit den Naturschätzen 336.
Hefefermente 264.
Heilmittel, Statistik 291.
Heimdall 44.
Heizung, elektrische 240/241.
Heizwert der Brennstoffe 168/169.
Helier 58.
Heliotropin 282, 286.
Helium 37, 39, 157, 196, 198.
— und Blei 157.
Hellriegel 320.
Helmholtz 235—237.
Helmholtz-Element 235/236.
Henderson 83.
Henriques 319.
Hepp 285.
Heraklit 2.
Hermann 100.
Hero von Alexandrien 210.
Héroult 349.
Hevea brasiliensis 306.
Heyden Nachfolger 285.
Himmelskörper 2, 3.
Hippokrates 8.
Hisinger 218.
Hittorf 225/226.
Hjärne 14—19.
Hochofen 81, 82.
— mit elektrischer Heizung 241.
— Schlacke 122, 133.
Hofmann, A. W. 268.
Hofmann, F. 307.
Högbom 153/154.
Höhlenbildung 160/161.
Höhlenbewohner 281.
Höhlenfundstätten 72.
Holmes 157.
Holz 163, 294.
Holzasche 330.
Holzdestillationsprodukte 167, 295.
Holzgeist 167.
Holzkohle 55, 80, 295.
Holzschliff 294.
Homén 347.
Hopkinson 86.
Horn 74.
Hornblende 143/146.
Horstmann 246.
Hülsenfruchtpflanzen, Luftstickstoff bindend 320.

Humoralpathologie 8.
Humus 320.
Humussäure 147.
Hyatt 298.
Hydrastin 286.
Hydrastis canadensis 286.
Hydrierung 70, 316.
Hydrolyse 256.
Hydroxyl 220.
— -Ionen 264, 278, 314.
Hydroxylamin 70.
Hypochloride 69, 71, 239.
Hysteresis 83.

Iatrochemie 10, 11, 13.
Indanthrene 275.
Indigo 271/273.
Indigofera tinctoria 272.
Invar 88/89.
Ionen 186/187, 220.
— eines Salzes 222.
Ionenbeweglichkeit 226.
Ionentheorie 220 ff.
Ionenwanderung 220 ff.
— Versuch 224/225.
— relative Geschwindigkeit 225.
Ionon 282.
Irvin 183.
Isatis tinctoria — Waid — 272.
Isopren 307.

Jackson 284.
Jäderin 87.
Jett 165.
Jod 37, 243/244, 300, 332.
Joddampf, spez. Gewicht 244.
Joddampf-Dissoziation 244.
Jodkalium 104.
Jodoform 284, 288, 291.
Joly 156.
Juden 73.
Julienmetall 234.
Jungner 234.
Juraformation 166.
Juveniles Wasser 161/162.

Kadmium 37, 39, 100, 101, 236.
Kadmiumsulfat 236.
Kaffee 286.
Kahlschlag 348.
Kahn 285.
Kainit 324, 330/331.
Kakao 286.
Kali 9, 15, 192, 240.
— aus Algen 193, 332.
— aus den Abraumsalzen 192/193.
— aus Silikaten 136/137.
— aus Zement 193.
— Weltverbrauch 331.
Kalidünger 331, 324.
Kalifeldspat 113, 116, 123, 145.
Kalifunde 332.
Kaligläser 126.
Kaliglimmer 116.
Kalilauge 56, 314, 315.
Kalisalpeter 196, 266.
Kalisalze 193, 324.
— im Erdboden 181.
Kali, Statistik 331/332.
Kalium 39/40, 70, 104, 218, 240.
Kaliumbichromat 230.
Kaliumchlorat 51—54, 68, 104, 222, 240.
Kalium-Ion 222.
Kaliumpermanganat 68/69.
Kaliumsilikat 121/122.
Kalk 34, 69, 109, 153, 248, 291.
Kalkbrenner 248.
Kalksalze 324.
Kalksalpeter 324, 326.
Kalkschalen 152.
Kalkskelette 183.
Kalkspat 118, 161.
Kalkstickstoff 196.
Kalksinter 151.
Kalkstein 22, 103, 132, 146, 151 bis 153, 269.
— Schmelzpunkt 153.
— dolomitartig 154.
— kristallinischer 150, 183.
— Neubildung 146, 152.
— von Organismen ausgeschieden 152.
Kalkstickstoff 326.
Kalken des Feldbodens 322.
Kalkverarmung 325.
Kalomel 235.
Kältemischung 201.
Kalzination 9, 27.
Kalzium 39/40, 218, 240, 313.
Kalzium im Seewasser 183.
Kalziumborat 115.

Kalziumhydrat 63.
Kalziumkarbid 171, 202, 241, 295, 327.
Kalziumkarbonat 63, 103, 152, 160, 183.
Kalziumphosphat 52/53, 116, 118, 327.
Kalziumsilikat 121/122, 131.
Kalziumsulfitlauge 295.
Kalziumzyanamid 241, 326/327.
Kambrische Periode 158, 167.
Kameen 120.
Kambialsaft 282.
Kammerapparate 295.
Kammerer 53.
Kammersäure 261.
Kampfer 281, 283, 298, 303.
Kaolin 108/109, 111, 113, 115/116, 123, 147, 166, 343.
Karaboghasbucht 192, 194.
Karbide 171.
Karbolsäure 291.
Karbonate 146, 198, 280.
Karborundum 241.
Kartoffeln 324, 331.
Käse 317.
Kaspisches Meer 181, 192, 194.
Kassiaöl 282.
Kassiterit 75, 162.
Katalytische Wirkung 58.
Katalysatoren 70, 251, 257—264, 273.
Kathedralglas 130.
Kathodenraum 225.
Kautschuk 305—308.
Kelp 333.
Kieselsäure 40, 106, 108/109, 112, 121, 124, 183, 343.
— amorphe 111.
Kieselskelette 183.
Kieselgur 297.
Kieserit 190.
Kilauea 141.
Kirchenfenster 120.
Klaproth 29/30, 77.
Klee 325.
Klingenstjerna 127.
Klinker 133, 166,
Klischee 238.
Klöster, buddhistische 8.
Knallgasflamme 240.
Knallgasexplosion 264.
Knallquecksilber 297.
Knochenasche 116, 118.
— mehl 329.
Knochenporzellan 115.
Knorr 285.
Kobalt 27, 39, 67, 94, 131.
Koch 290.
Kochsalz 15, 42, 103, 112, 220.
— im Seewasser 182, 187/188.
Kochsalzlösung, physiologische, 257.
Koehn und Kaplan 206.
Koffein 286.
Kohle 55, 66, 70, 338—340, 345 bis 346.
Kohlenproduktion, Weltverbrauch 173/174, 204/205, 209.
Kohlendioxyd s. Kohlensäure.
Kohlenerschöpfung 204, 339 ff.
Kohlen, fossile 163—169, 172/173, 199, 204/205, 209.
Kohlenextraktion mit schwefliger Säure 177.
Kohlenforschung-Institut 176.
Kohlenvorrat in der Erde 172/173.
— bei elektrischer Heizung 241.
Kohlenhydratbildung 315.
Kohlenhydrate 168, 313, 315.
Kohlenoxyd 33, 55, 315.
Kohlensäure 10, 18, 22, 23, 55, 63, 140, 153, 197, 314, 322.
— Zerlegung durch die Pflanzen 25, 63.
— Verbrauch durch die Pflanzen 199.
— Druck beim Kalkbrennen 248.
— Dissoziation 248/249.
— Kochpunkt 153.
— im Erdboden 145.
— in der Luft 197.
— im Meere 184/185.
Kohlensäurequellen 141.
— in vulkanischen Dämpfen 141.
Kohlenstoff 32, 33, 39/40, 41, 81, 313.
— Heizwert 108.
Kohlenstoffatom 33.
Kohlenwasserstoffe 167—172.
Kohlrausch 226.

Ko-Hung 12.
Kokain 287.
Kökenmödings 106.
Koks 167—169.
Kolbe 285.
Kollodium, Kollodiumwolle 298.
Kolloidaler Zustand 293.
Kolophonium 281.
Konferenz in Amerika 337.
Konglomerate 150.
Kongreß in Kanada 172.
Koniferin 282.
Konstanten 94.
Konstantinopel, Glasbereitung in 120.
Kontaktmetamorphose 165.
Kontaktmethode 261, 273.
Konverter 81.
Konzentration 226.
Konzentrationselement 278.
Korallenriffe 152, 183.
Korubin 67.
Kosmischer Staub 148.
Kramberger, Gorgijanovic 72.
Krankenhäuser, buddhistische 8.
Krapina 72/73.
Krappfarbstoff 271/272.
Kratostat 213/214.
Kreide 269.
Kreideablagerungen 74.
Kresol 291.
Kristallglas 124.
Kristallwasser 247.
Kristobalit 111, 113/114.
Kronglas 126/127.
Krösos 97.
Kruppscher Tiegelguß 82.
— Chromstahl 89/90.
Krypton 37, 196.
Kugelmühlen 134.
Kugelzünder 66.
Kumarin 282.
Kunkel 19, 52.
Kunstbronze 93.
Kunstbutter 316.
Kunstseide 298, 301—303.
Kupfer 7, 31, 38/39, 41, 74/75, 80, 91—97, 99—102, 114, 162, 218, 263, 340.
— elektr. Leitfähigkeit 96.
Kupferchlorid 11, 69.
Kupfererze 75.
Kupferglanz, -kies 159.
Kupfer-Katalysator 263.
Kupfermünzen 92.
Kupferoxyd 75.
Kupferoxydammoniak 301/302.
Kupfer-Raffinierung, elektrische 239.
Kupferröhren, galvanisch erzeugt 238.
Kupfersulfat, -vitriol 163, 231.
Kupfer, Statistik 96/97.
Kvarnby 74.

Labradorstein 343.
Lacke 281.
La Cour 213.
La Fontaine 12.
Lagermetall 93.
Lake superior, Eisenerzlager 154.
Lakmus 31.
lana philosophika 101.
Langbeinit 190.
Laterit 146/147.
Laurus camphora 283.
Lava 142.
Lavoisier 22, 27—29, 31.
Lävulose 259.
Lawer 320.
Lawson 157/158.
Leben auf der Erde, Dauer 204.
Lebenselixier 8, 9, 12.
Lebensmittelerzeugung 346/347.
Leblanc 104, 267/269.
Le Chatelier 110/111, 151, 202. 249.
Leclanché-Element 68, 230.
Leder 265.
Legierungen 99, 102.
Lehm 107.
— auf dem Meeresboden 148.
Lehmboden 329, 331.
Leinöl 262.
Leitfähigkeit, elektr. 87, 96, 226.
Leitungswiderstand, elektr. 86.
Leitvermögen, äquivalentes, spezifisches 226, 242.
Lémerie 15, 16, 24.
Leoncito 193.
Leonardo da Vinci 21, 28.

Lepsius 144.
Letternmetall 99.
Leuchtgasverbrennung 55/56, 69.
Libavius 10, 101.
Licht 202.
— ultraviolettes 125, 314/315.
— polarisiertes 156, 171.
Lichtbogen, elektr. 240, 250.
Lichtbrechung 126/127.
Lichtechte Farben 275/276.
Liebermann 272.
Liebig 283/284, 320, 334.
Liebreich 284.
Lignin 163, 294.
Lignit 163, 165, 168.
Limonit 146, 154.
Linnen 265.
Lipase 252/253, 263.
Lithosphäre 40/41.
Lithium 39.
Lithiumsilikat 121.
Loewit 190.
Löß 147/148.
Lösung 17.
Lösungsmittel 17.
Lösungswärme 254.
Lucke 59.
Luft 2, 5, 14, 23, 26—28, 144, 197.
— flüssige 67/68, 197.
Luftgase im Meerwasser 184/185.
Luftmeer 40, 196—199.
Lumpen 294.
Lupinen 325, 331.
Lundén 256.
Lustgas 284.
Lyddit 306.
Lymphe 280.
Lysol 291.

Madsen 255, 260.
Magdalenenvolk 280/281.
Magensaft 280.
Magerungsmittel 111.
Magma 140/141, 143, 155, 160/161.
Magnalium 103.
Magnesia 34, 262.
Magnesium 40, 67, 70, 101, 103, 218, 240, 313.
— karbonat 153/154.
Magnesiumsalze 187/188, 324.
Magnesiumsalze im Kochsalz 188.
Magnesiumsilikat 121, 123.
Magnesiumsulfit 294.
Magneteisenstein 146, 154.
Magnetische Permeabilität 83.
Magnetit 79.
Maiblumenöl 282.
Malaguti 253.
Malaria 290/291.
Mandragora 284.
Mangan 25, 27, 40, 67, 80—82, 93/94, 101/102, 131.
Manganin 94.
Manganoxyd 113, 125.
Manganosilikat 125.
Manganstahl 83, 84/85, 89.
Mansfeld 159.
Mansur 11.
Margarine 316/317.
Marggraf 26, 253.
Marienglas 118/119.
Markasit 29, 62.
Marmor 154/155.
Marokkokrise 79.
Masse 2.
Massenwirkungsgesetz 228.
Materie 1, 2, 3, 6, 22.
Materielle Naturschätze 338.
Matignon 331.
Mauvein 268, 275.
Maynard 298.
Mayow 23, 28/29.
Meade 133—135.
Meeresboden 148, 184.
Meereslehm 149.
Meeressalze 187.
Meerschaum 123.
Mehlstaub 258.
Meidingerelement 231.
Meisenheimer 314.
Melilotusarten 282.
Melinit 306.
Mendelejeff 171.
Mennige 112/113, 233.
Mentol 282.
Mercer 300.
Mercerisieren 300/301.
Merkaptan 288/289.
Merkurosulfat 235.
Mesotan 286.
Mesozoische Periode 165/166.
Meßbänder 87.

Messing 7, 80, 94/95, 101.
Messingröhren, galvanisch erzeugt 238.
Metalle 7, 23/24, 27/28, 37, 70, 72, 74, 80, 258, 265, 340 bis 343 ff.
Metalldämpfe 198.
Metall in Lösung durch ein zweites ersetzbar 30/31.
Metallerze, Verschwendung 340 bis 342.
Metalle, Auflösung in Säuren 258.
— Elastizität u. Temperatur 88.
— Schmelzpunkte 101.
Metallurg 105.
Metallverwandlung 7, 13, 79.
Metamorphosen 150.
Meteoriten 41, 74, 139.
Meteoreisen von Ovifak 74.
Methylalkohol 295, 299.
Methylsalizilat 286.
Methylviolet 263.
Meyer, Victor 243—245.
Mikroorganismen 63, 166, 196.
Mikroskoptechnik 128.
Milchglas 118.
Milchsaft 306.
Milchsäure 25.
Milchzucker 25.
Mineralien 338/339.
— im kristallinischen plutonischen Gestein 143.
Mineralienbildung 161/162.
Minette 79, 159, 343.
Mingdynastie 116.
Minimiregel 334.
Mitscherlich 294.
Mittelländisches Meer 182.
Möckern b. Leipzig 320.
Möen, Insel 108.
Moissan 171.
Moleküle 33, 36/37.
Molekulargewicht 37, 244.
Molybdän 25, 67, 91, 101.
— Stahl 91.
Monophosphat 328.
Moorboden 331.
Morgenroth 291.
Morphin 289.
Mosaiken 120.
Mouchot 210.
Müller, R. 145/146.
Murex brandaris 274.
Murray 149.
Muscheln 183.
Muspratt 267.
Mykene 97.

Nadelhölzer 281, 321.
Nährsalze der Pflanzen 182.
Naphtha 177/178.
Naphthalin 177/178, 263, 271, 273, 281, 285, 327.
Narkotika 289.
Narkotisierung 284.
Narkotische Dämpfe 284.
Natrium 40, 71, 103/104, 218, 220/221, 240, 313.
Natrium-Ion 221.
Natriumbikarbonat 195, 269/270.
Natriumhydrat 104.
Natriumkarbonat 104, 121, 195.
Natriumnitrat (Chilesalpeter) 104.
Natriumnitrit 104.
Natriumphosphat 247.
Natriumsalizylat 285.
Natriumsilikat 110, 121.
Natriumsulfat (Glaubersalz) 11, 42, 55, 104, 195, 294.
— saures 268.
Natriumsulfhydrat 104.
Natron 34, 15, 112.
Natronit 109.
Natronlauge 104, 294.
Natronsalpeter 196, 325.
Natronsalze Weglösung im Erdboden 181/182.
Natronzellulose 301.
Naturgas 170.
Naturschätze, Inventur 327.
— -Energieschätze 338.
— materielle Schätze 338.
— deren Erschöpfung 339.
Nebenniere 287.
Neolithische Zeit 74.
Neon 37, 196.
Neosalvarsan 290.
Nephelinsyenit 122.
Nernst 249, 278.

Neuengamme b. Hamburg, Naturgasquelle 339.
Neumessing 95.
Neusilber 94.
Neutralisation 31.
Neutralität 31.
Nevada 194.
Niagarafall 207.
Nicholson und Carlisle 218.
Nickel 27, 41, 67, 70, 85, 94, 101, 171, 234, 163/264, 316.
Nickelammoniumsulfat 238.
Nickelin 94.
Nickel Katalysator 263.
Nickeloxydulhydrat 234.
Nickelstahle 84, 86—90.
Nikolaus von Salerno 284.
Nitratbildung 324.
Nitrate 195, 196, 322/324.
Nitrat-, Nitritbakterien 322.
Nitrobenzol 282.
Nitroglyzerin 297.
Nitrozellulose 296.
Nobel 280, 297/298.
Nordenskjöld 74.
Norddeutsche Affinerie 96.
Normalelemente zu Messungszwecken 235.
Normalität 227, 278.
Normallösung 227.
Novokain 287.

Oberer See 74.
Oberflächenverbrennung 58—62.
Obsidian 73.
Öle 17.
— ätherische 281/282.
Olefine 172.
Oligoklas 146.
Ölsäure, -Ester 252, 316/317.
Olivenöl 17, 70.
Olivin 146.
Opium 284.
Optische Apparate 125—128.
— Gläser 127.
Optochin 291.
Orchideenduft 282.
Organische Stoffe im Wasser 147.
Ormuzd 1.
Osborn 72/73.
Osiris 99.
Osmium 260.
Osmond 87.
Ostsee, Schwefelwasserstoff in der Tiefe 186.
— Salzgehalt 182.
Ostwald 228, 246, 255, 258, 262.
Oxalsäure 25, 70, 295.
Oxydation 19, 23, 44, 56, 68.
— durch elektrische Entladung 217.
— des Eisens in seinen Verbindungen 65.
— des Kohlenstoffs 65.
Oxydation, langsame 64/65.
Oxydationsmittel 68—70.
Owens Lake 195.
Ozeanische Salzablagerungen 190.
Ozon 58, 68, 197, 202.

Paets van Trostwyk 217.
Pakfong 94.
Paläolithische Zeit 72, 74, 106.
Palissy 11, 319.
Palmitinsäure 252, 316/317.
Palmöle 316.
Pandermit 115.
Panzerplatten 88.
Papier, Pappe 294, 296.
Papiergeld 341.
Papierkohle 165.
Papierstoff, chemischer, Statistik 296.
Paracelsus 10, 15, 101.
Paraffin 54/55, 171.
Paraffine 170—172.
Partington 295.
Pasteurinstitut 290/291.
Péan de St. Gilles 251.
v. Pebal 245.
Pechelbronn 320.
Pegamoid 299.
Pergamentpapier 299.
Peridotgruppe 123.
Perkin 268, 275.
Perlen 8.
Persulfate 71.
Petroleum 169—172, 175, 177, 339.

Petunze 116.
Pfeffermünzöl 282.
Pferdekraftstunde, elektr. 205/206.
Pflanzenfarbstoffe, analytische Indikatoren 26.
Pflanzennährsalze 324.
Pflanzenüberreste, Verkohlung 168.
Phantasieoptik 128.
Pharmakopie 284.
Phenazetin 285.
Phenol 268, 271, 277, 282, 291, 305.
Phenole 167.
Phenolnatrium 285.
Phenolphtalein 278/279.
Philosophie, platonisch-aristotelische 5.
Phlogiston 24, 27, 31.
Phönizien 119.
Phosphate 118, 253, 280, 324, 344.
Phosphatdünger 325, 327.
Phosphor 27, 37, 40/41, 52, 54, 58, 80/81, 83, 93, 100, 197, 313.
Phosphorbronze 93.
Phosphorpentoxyd 264.
Phosphorsäure 27, 52, 57, 82, 328.
Phosphorverbindungen, anormale Dampfdichte 245.
Phosphorwasserstoff 56/57.
Photographie 98.
Phtalsäure 263, 273, 277.
Physik 3.
Pikrinsäure 305.
Planeten 21.
Planck 247.
Plantagenkautschuk 308.
Planté 232.
Platin 27, 39/40, 50, 59, 87, 101, 261, 264.
Platinit 89.
Platinschwamm 50, 58, 262.
Plato 3, 4.
Pleochloritische Höfe 156.
Plinius der Ältere 319.
Plutonische Gesteine 154/155.
Pneumonie 291.
Pocken 291.
Pol, positiver, negativer 70, 225.
Polymerisierung 307.
Pompeji 120.
Portlandzement 132/133.
Portlandstein 132.
Porzellan 109—111, 113—117, 123.
Porzellanglasur 113.
Potenzialdifferenz 70.
Pottasche 9, 10, 22, 104.
Präkambrische Periode 167.
Praphulla Chander Rey 8.
Preschel 53.
Priestley 24/25, 28, 30, 62, 217, 284, 314.
Prinzipien 13, 15/16, 19.
Proportionen, multiple, Gesetz 34.
Proteine 318.
Proteolytische Fermente 264, 318.
Proust 35.
Pseudo Wollastonit 122, 131.
Pteropoden 183/184.
Puddingstein 150.
Pulver, rauchloses 297.
— weißes 313.
Puringruppe 286.
Purpur 265, 274.
Purpurschnecke 274.
Puzzolane 131/132.
Pyramidon 285.
Pyrexglas 130.
Pyrit 145.
Pyoxen 123, 143.
Pyrrol 268.

Quarz, Kieselsäure 113 116, 121, 124, 130, 143, 147.
— von Branchville 142.
Quarzfäden 124.
Quarzglas 124/125.
Quarzsand 111—113, 115.
Quecksilber 7—9, 13—16, 24, 37, 70, 87, 98/99, 101, 162, 235.
— Leitfähigkeit 87.
Quecksilberbogenlampe 315.
Quecksilberchlorid 291.
Quecksilbersulfat 264, 273.
— Katalysator 263.

Radium 156.
Radioaktive Erscheinungen 156, 204, 221.
Ragtown, Nevada 195.
Ramsay 37.
Ramus 21.
Rasâyana 9.
Raseneisenstein 76.
Rassenzucht 104.
Ray 11.
Reagentien 26, 63.
Reaktion, analytische 222.
Reaktionen, entgegengesetzt verlaufend 253.
Reaktionsgeschwindigkeit 258/259.
— Einfluß der Temperatur 259.
Realgar 12.
Réaumur 80.
Reccaria 217.
Reduktion 27, 66, 68/69.
Reduktionsmittel 69/71,
Reduktion durch elektrische Entladung 70, 217.
Regen 215.
Regenwasser, kohlensäurehaltig 145/147, 181.
Rekaleszens 84, 86.
Reosorzin 277.
Reusch 155.
Rhät-Lias 166.
Richards 42.
Richter 31, 77.
Riechstoffe 265, 281/282.
Rinderpest 290.
Rinmann 83.
Riley 86.
Ritter 217/218/219.
Rizinussamen 253.
Roebuck 260.
Rogers, S. B., und R. E. 145.
Roggen 324.
Roheisen 76, 81/82.
Rohrzucker 253, 259, 318.
Rohstoffe, Sorgen darum 178 bis 180.
— Verschwendung 336.
Romanzement 132.
Roosevelt 337.
Roses Metall 99.
Rosenöl 282.
Roß 137.
Roteisenstein 79.
Rotes Meer 182.
Rothamsted 320, 323, 327/328, 331.
Rüben 324.
Ruer 84.
Runge 268.
Rutherford 26.

Sabatier 70, 258, 262/263, 316.
Sal acidum universale 15, 18.
Salizylsäure 285.
Salmiak 11, 245, 269.
Salpeter 11, 16, 23, 29/30, 68, 196.
Salpeterplantagen 266.
Salpetrige Säure 33, 197, 322.
Salpetersäure 11, 26, 33, 68, 90, 196/197, 230, 250, 262, 267, 296, 298, 326.
— aus Ammoniak 262.
Salpetersieder 266.
Salvarsan 290.
Salz s. auch Kochsalz.
„Salz", „saures" 13, 15.
Salze im chem. Sinne 16, 220.
Salze im Seewasser 182/183, 187 bis 192.
Salzablagerungen, ozeanische 190—193.
Salzbrennen 188.
Salzgehalt, durch Leitfähigkeit bestimmt 229.
Salz-Ionen, gegenseitige Einwirkung aufeinander 229.
Salzglasierung 112.
Salzlager 188, 191—193, 330.
Salzseen 193—195.
Salzsäure 11, 15, 42, 141, 198, 268/269, 280.
Salzsole 172.
Sammelbatterien s. Akkumulatoren.
Sandboden 331.
Sandstein 135, 149.
Sauerstoff 25, 27/28, 33, 40—42, 68/69, 144/145, 184/186, 196/197, 219, 313.
Sauerstoffausscheidung der Pflanzen 25, 63.

Sauerstoffatom 33.
Sauerstoff-Verflüssigung 197.
Säure gleich Salz betrachtet 220.
Saussure 320.
Scheele 24—27, 30, 52.
Scheffer 24, 30.
Scheidemünzen 92.
Scheidewasser 267.
Schering, chem. Fabrik 283.
Schiefer 151, 154/155.
Schiefertone 166.
Schießbaumwolle 296/297.
Schießpulver 30, 68, 258.
Schimmel & Co. 281.
Schlacke 81/82.
Schlafmittel 288.
Schlafkrankheit 290.
Schlagfeuerzeug 47/48.
Schlamm, ins Meer geführter 148.
Schlemmen 110.
Schleimsäure 25.
Schliff 294.
Schlösing 183.
Schmelzpunkt von Metallen, Übersicht 98—101.
Schmidt, Rob. 275.
Schmiedeisen 81/82.
Schmieröl 177.
Schmierseife 240.
Schnabel 59.
Schnellbohrstahl 91.
Schnellot 99.
Schönbein 296.
Schöpfung 1.
Schott 128/129.
— Glaslaboratorium 128.
Schotenpflanzen 325, 331.
Schröder 203.
Schöter 281.
Schrötter 53.
Schungit 167.
Schütz 84.
Schützenberger 303.
Schwarzerde 323.
Schwarzes Meer 182, 186.
Schwefel, philosophischer 13, 18.
— fixer 19.
Schwefel 15, 16, 18, 27, 29, 37, 41, 51, 55, 81, 142, 170, 306, 345.
Schwefelantimon 52, 54, 98.
Schwefelarsen 12.
Schwefeläther 257.
Schwefelindigorot 275.
Schwefelkalzium 269.
Schwefelkies 47, 62, 159, 260.
Schwefelkohlenstoff 58, 301.
Schwefelnatrium 104, 294.
Schwefelphosphor 54.
Schwefelquecksilber 8.
Schwefelwasserstoff 18, 70, 140/141, 186.
Schwefelsäure 10, 27, 34, 42, 145, 260/161, 267, 296, 298.
— rauchende 260/261.
Schwefelsäureanhydrid 261.
Schwefelsäure-Kontaktmethode 261, 273.
Schweflige Säure 18, 25, 70, 140, 260, 273.
Sederholm 158.
Seeeindämmung (Talsperren) 215.
Seesalz 15.
Seewasser 23, 182, 187.
Seewasserverdunstung 188 ff.
Seide 265.
Seidenpapier 298.
Seife 265.
Seifenfabrikation 104, 240.
Selterwasserflaschen 112.
Serpentin 123, 146/147.
Serrander 208.
Serulus 284.
Sèvenne 54.
Sèvresporzellan 114/115.
Shepherd 141.
Shimosit 306.
Shuman 211.
Sicherheitszündhölzer 54/55.
Siderit 154.
Siedepunkt 23.
Sikoid 303/304.
Silber 7, 38, 40, 74, 96/97, 101, 162, 218, 222, 341.
— Überführung durch den elektr. Strom 217/218.
Silbersalze 98.
Silikate 40, 103, 108, 118, 293.
— Löslichkeit in Wasser 145/146.
— und Kohlensäure 145.
— Kristallisation 121.

Silikate, Zersetzung durch Wasser 145.
Silliman 177.
Sillimanit 123.
Silizium 40, 67, 81, 82.
Siliziumbronze 95/96.
Siliziumkarbid 241.
Silur 158, 167, 171.
Silvit 190.
Simpson 284.
Sjögren 78.
Skelette und Organismenschalen im Meere 148.
Smeaton 132.
Sobrero 297.
Soda 104, 121, 267.
— elektrolytisch 268—270.
— nach Leblanc 268.
— nach Solvay 268—270.
— Statistik 271.
Sonne 139, 203/204.
Sonnenatmosphäre 198.
Sonnenenergie 180.
Sonnenlicht 321.
Sonnenmaschinen 210—213, 216, 340.
Sonnenspektrum 41.
Sonnenwärme 203/204, 214.
Sörensen 279.
Soubeiran 283.
Spannungsreihe 218.
Spektralanalyse 139.
Sepktroskop 128.
Sperenberg 191.
Spezifisches Gewicht 20, 26, 223.
— Leitvermögen 226.
Spezifisch schwer 24.
Spiegelmetall 92.
Spießglanz 98.
Sphagnum 163/164.
Spiritus 17, 339.
— salis 15.
Spirosal 286.
Spontaner Zerfall 260.
Sprenggelatine 297.
Spring 152.
Stahl 24.
Stahl 48, 76, 82—91, 101.
Stalaktiten 151.
Stalldünger 322.
Stanniol 69, 99.
Stärkmehl 300, 317.
Stärkesirup 317.
Stärkezucker 317.
Staßfurt 188, 192.
Status nascendi 315.
Staub, kosmischer 148.
Stearinsäure 11, 70, 252, 263. 316/317.
Stein der Weisen 7.
Steingut 115.
Steinkohle 15, 80, 62, 163—165.
Steinkohlen, Erschöpfung 339/340.
— Extraktion mit schwefliger Säure 177.
— Formation 159.
Steinkohlenteer 167, 268, 271, 276, 340.
— Weltverbrauch 335/336.
— Zeit 166.
Steinmann 152.
Steinöl 177, 339.
Steinsalzlager 193.
Steinzeit 47, 75, 106.
Stickoxyd, Stickoxydul 25, 33, 260, 284.
Stickstoff 26, 33, 35, 37, 40/41, 167, 196/197, 251, 313.
Stickstoffaufnahme durch Wurzelbakterien 320/321.
Stickstoffbedarf der Pflanzen 320, 323/324.
Stickstoffdünger 325—327, 345.
Stickstoffgewinnung aus der Luft 326.
Stickstoffverbindungen 345.
Stöchiometrie 31.
Stocklasa 315.
Stodart 86.
Stolz 287.
Storer 172.
Straß 127.
Strehlenert 296.
Streichhölzer 52.
Stromeyer 100.
Strontium 40, 218.
Strontiumkarbonat 153.
Strutt (Lord Rayleigh) 157.
Sublimat 291.
Sublimation 9.
Sulfatmasse 288, 294.
Sulfatzellulose 288.

Sulfide 161/162, 327.
Sulfite 327.
Sulfitkohle 296.
Sulfitlauge 296, 318.
Sulfitspiritus 296, 318.
Sulfitzellulose 295.
Sulfonal 288/289.
Sulfonsäuren 263.
Sulfozyanide 327.
Sumpferze 146, 159, 164.
Sumpfeisenerz 146.
Sumpfgas 32, 141, 167/168, 170.
Sumpfland, Trockenlegung 346, 347.
Superphosphat 324, 328/329.
Suprarenin 287.
Svedrup 214.
Sylvius Boë 10.
Syphilis 290.

Talk 147.
Talkschiefer 154.
Talsperren 349.
Tamman 84, 87.
Tarapaca Wüsten 196.
Taylor, Taylorsystem 91.
Taylor A. E. 253.
Tee 286.
Teerfarben 276.
— Industrie 271.
Temperaturzunahme in der Tiefe 155.
Terpene 281.
Terpeneol 282.
Terpentin 17.
Terpentinöl 281/282.
Tertiarzeit 165, 330.
Tetrabromfluoreszein 277.
Tetralin 281.
Tetronal 288/289.
Thaer 320.
Thales 2, 15.
Thalliumgläser 127.
Thénard 59.
Theobromin 286.
Theophyllin 286.
Thermit 67/68.
Thermometerglas 126.
Thioindigoscharlach 275.
Thomas 290.
Thomasschlacke 324, 329.
Thomsen 201, 237, 255.
Thorpe 10.
Tierknochen 52, 74.
Timianöl 282.
Titan 67, 109, 131.
Toluol 271.
Ton, Tone, Tonerde 67, 102, 106 bis 117, 146/147, 151, 166.
Tonwaren 110—117.
— Schwindung 110/111.
Toneisenstein 159.
Tonkabohnen 282.
Tonschiefer 155, 159.
Tonzelle 230/231.
Torf 163/164.
Torsion, residuelle 124.
Totes Meer 181, 194/195.
Tran 263, 316.
Transformation 83.
Transmutation 7.
Traubenzucker 256, 314, 317/318.
Trevani 52.
Trias 166.
Triazetin 253.
Tridimit 111, 123.
Trikalziumaluminat 134/135.
Trikalziumphosphat 328.
Trikalziumsilikat 132/134.
Trinitrotoluol 305.
Trional 288/289.
Trona 195.
Tropfstein 151.
Trotyl 305.
Trypanosomen 290/291.
Tschi-Hong-Ti 12.
Tuff 151.
Tuffstein 123.
Tull, Jetro 319.
Turmalin 156.
Twitchel 263.
Tycho Brahe 21.

Überschwefelsäure 233.
Uhrpendel Uhrfedern 87/88.
d'Ulloa 27.
Umwandlungen irreversible, reversible Stahl-, Eisen- 84/85, 88.
Universalsäure 18.
Unterchlorige Säure 69.
Unterphosphorige Säure 70.

Uran 40, 156/157, 260.
Urprinzip, metallisches 99.
Usiglio 188.

Valerius Cordus 257.
Vanadium 91.
Vanilin 282.
van Helmont 10, 14, 15, 21, 55.
van 't Hoff 43, 190, 202, 243, 246/247, 249/250, 252/254.
van 't Hoffit 190.
van Hise 179, 336.
van Marum 217.
Vaselin 297.
Vedasagen 1.
Veilchenblütenöl 282.
Verbindung chemische 22/23.
Verbindungsverhältnisse nach Gewicht 32.
— bei Gasen nach Volumen 35.
Verbrennung 10, 14, 17, 19, 21, 23, 55/56, 64.
— langsame 64.
— durch Bakterien 64.
Verbrennungswärme 249.
Verdauung 279/280.
Vergiftung der Katalysatoren 262.
Vergoldung, Versilberung, Vernickelung, galvanische 238.
Verguin 275.
Verkalkung 23, 24, 27.
Verkieselte Wälder 150.
Verkohlung der abgestorbenen Pflanzen 168.
Veronal 288/289.
Versuch 20, 23.
Verunreinigungen, schädliche, der Metalle 80.
Verwesung, Verwitterung 64/65.
Verteilung eines Körpers zwischen zwei wenig mischbaren Lösungsmitteln 257.
Victoriafall des Zambesi 207.
Villeroy & Boch, Mettlach 115.
Viscose 302.
— Filme 304/305.
Vitamine 317.
Vitriole 15, 17.
Vitriolöl 260.
Voelter 294.
Volta 218, 230.
Volta-Element 230.
— Säule 218.
Voltmeter 225.
Volvic-Lava 261.
Vorkambrische Periode 158.
Vulkanische Ausdünstungen 18, 140, 160/161, 195, 198.
Vulkanischer Auswurf 140/141.
Vulkanisierter Kautschuk 306.
V. 1. M.- und V. 2. M.-Stahl von Krupp 89/90.

Waage 228, 243.
Wage 2, 20.
Waid 272.
Wald 347/348.
Walden 171, 229.
Walker 53.
Wallach 281.
Wallenberg 337.
Wallerius 319.
Wärme 5, 24, 63/64, 200—204, 236.
— animalische 63.
— negative 200.
Wärmvorgang bei chemischen Prozessen 200/202.
— beim Eisschmelzen
Wärmemenge, mit fossilen Brennstoffen erzeugt 204.
— im Danielelement 236.
Warren 172.
Warring 284.
v. Wartenberg 249.
Washburn 247.
Wasser 2—5, 25/26, 33, 37/38.
— juveniles 161.
— vulkanisches 140/141.
— Wirkung im Erdboden 181/182.
Wasser, Wirkung auf die Mineralien 145—147.
— Zerlegung durch Elektrizität 214, 217/218.
Wasserdampf 35, 197, 248.
— Dissoziation bei hoher Temperatur 249.
— als Katalysator 264.
Wasserfälle 205—209, 349.
Wasserglas 110, 122.
Wasserkies 62.
Wasserkräfte 205/210, 340.

Wasserstoff 26, 32/33, 35, 40/42, 49, 66, 69/70, 140-142, 167/168, 171, 197/198, 217, 220/221, 239, 251, 262, 313, 315.
— Atomgewicht 42.
— Entzündungstemperatur 58.
— Heizwert 169.
— Ionenkonzentration 278—280.
— katalytische Einführung und Abscheidung 263.
— superoxyd 68, 291.
Weiland 247.
Weinsäure 11, 25.
Weiß 87.
Weizen 323/324.
Wells 284.
Weltmeer 40.
Wenzel 258.
Werkzeug 72, 74.
Weston, Normalelement 236.
White 91.
Widerstand, elektr. Leitungs- 94.
Wiesenheu 324.
Willesdenpapier 301.
Williamson 257.
Willfarth 320.
Willis 10.
Wind 144, 148, 213—215.
Windmotoren 213/216, 340.
Windmühlen 213.
Winkler 273.
Winogradski 322.
Wintergrünöl 286.
Wismut 38, 40, 96, 99, 100/101, 127, 162.
Witherit 153.
Wittenström 82.
Wöhler 53, 66, 77, 102.
Wolfram 25, 67, 91, 101.
Wolframstahl 91.
Wollastonit 122.
Wolle 265.
Woods Metall 100.
Wüstenbildung 321.

Xenon 37, 196.

Yin und Yang 30.
Yakimatal 346.
Young 183.

Zaponlack 299.
Zarathustra 1, 2.
Zdobnicky 315.
Zechsteinperiode 330.
Zeichen, chemische 39, 42.
— alchemistische 37/38.
— Daltons 38/39.
Zeiß 128.
Zellit 303.
Zelluloid 298/299, 303.
Zellulose 163, 294—305, 318.
— Verhalten gegen Alkalien und Salzsäure 300.
Zelluloseabfälle 295/296.
Zellulosemasse 295.
Zellulosenitrat 303.
Zellulosetriazetat 302/303.
Zellulosexantat 301/302, 305.
Zellulosestatistik 296.
Zement 122, 131—138.
— amerik. Verfahren 134/135.
Zersetzung der Gesteine, mechanisch 144, 147, 149.
— chemisch 144—147.
Ziegel 109—111, 113, 115/116.
Zimtaldehyd 282.
Zimtöl 282.
Zink 37, 65, 70, 80, 93, 94, 100 102, 162, 340/341.
— amalgamiert 230, 235.
Zinkäthyl 56.
Zinkchlorid 11—12, 301.
Zinkkarbonat 100.
Zinkoxyd 101, 118, 131.
Zinksilikat 131.
Zinksulfat 163, 235.
Zinkweiß 101, 341.
Zinn 7, 65, 75, 80. 91, 93, 98—100, 112, 131, 168, 340/341.
Zinnchlorid 69.
Zinnchlorür 70.
Zinnober 12.
Zinnoxyd 75, 112, 118.
Zinnstein 75.
Zitronensäure 25.
Zündsätze 53/54, 66.
Zucker 34, 314, 318.
Zuckerarten 255, 300, 317.
Zuckerrübe 253.
Zuidersee 347.
Zwischenprodukte 258, 305.
Zyankalium 104, 238.
Zyanwasserstoff 25.

Svante Arrhenius
Der Lebenslauf der Planeten

Nach der 5. Auflage
der schwedischen Originalausgabe
übersetzt von
Dr. B. Finkelstein
Mit 35 Abbildungen
Preis geheftet 25.– M., gebunden 40.– M.

. . . Nach dem unerwartet großen Erfolge der beiden früheren Schriften von Svante Arrhenius „Das Werden der Welten" und „Die Vorstellung vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten" darf auch die vorliegende neueste wieder auf eine beifällige Aufnahme bei dem gebildeten Publikum rechnen. Teils Lücken in den vorangegangenen Werken füllend, teils Neues bringend, kann die Schrift gewissermaßen als ein Abschluß der umfangreichen Arbeit gelten, die nun ein Ganzes bildet. In der Hauptsache hat Arrhenius hier das Schicksal der Erde in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen und sucht sein Ziel zu erreichen durch die Anwendung der neuesten Forschungsergebnisse in der Planeten- und Fixsternwelt auf irdische Verhältnisse. Er bespricht das Rätsel der Milchstraße und der Nebel, die klimatische Bedeutung des Wasserdampfes und die Atmosphäre der Himmelskörper und ihre physikalische Bedeutung. Den Chemiker sehen wir wieder vorteilhaft zu Worte kommen in dem Kapitel über die Zusammensetzung der Atmosphäre und deren Bedeutung für die Organismen. Dem Planeten Mars widmet Arrhenius ein besonderes Kapitel, in dem er sich in bezug auf die Bewohnbarkeit dieses Planeten auf einen ablehnenden Standpunkt stellt. Eine Betrachtung über die mutmaßlichen Verhältnisse auf Merkur, Mond und Venus schließt das trotz aller Knappheit der Darstellung außerordentlich reichhaltige Werk ab. Willkommen wird vielen auch das ihm vorangestellte Kapitel über den Ursprung der Sternverehrung sein. (*Astronomische Zeitschrift.*)

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

Svante Arrhenius

Das Werden der Welten

Aus dem Schwedischen übersetzt
von **L. Bamberger**

7. Auflage — Mit 60 Abbildungen im Text

Geheftet 30.– M., gebunden 40.– M.

Die Vorstellung vom Weltgebäude im Wandel der Zeiten

Das Werden der Welten — Neue Folge

Aus dem Schwedischen übersetzt
von **L. Bamberger**

7. Auflage — Mit 28 Abbildungen

Geheftet 30.– M., gebunden 40.– M.

Das Werden der Welten

Alte und neue Folge

Aus dem Schwedischen übersetzt
von **L. Bamberger**

Mit 88 Abbildungen

Geheftet 60.– M., gebunden 70.– M.

... Beim Lesen der Bücher von Svante Arrhenius, die übrigens jedes in sich abgeschlossen sind, gewinnt in wenigen Augenblicken unser ungewisses Nachdenken über die Unendlichkeit des Alls feste Gestalt. Wer sich über astronomische Dinge ohne größere wissenschaftliche Vertiefung aufklären will, der greife vor allen anderen zu Svante Arrhenius', mit vielen Bildern geschmückten, vortrefflichen astronomischen Büchern, womit nicht gesagt sein soll, daß nicht auch dem astronomischen Wissenschaftler die Bücher manches Neue zu sagen haben.

(*Königsberger Hartung'sche Zeitung.*)

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

OTTO WIGAND'SCHE BUCHDRUCKEREI
LEIPZIG

Sven Hedin (links) **und Svante Arrhenius,**
deren Vorträge in Leipzig lebhaften Beifall ernteten. *Sennecke*

O8-BJY-160